

132  
А. В. СТЕПАНОВ

~~Учебник~~  
СУДЕБНАЯ  
ХИМИЯ

МЕДГИЗ • 1947



22/11/30

unc



*мисс. 10/46*

Проф. А. В. СТЕПАНОВ

Заслуженный деятель науки

**СУДЕБНАЯ ХИМИЯ**  
(ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)  
**И ОПРЕДЕЛЕНИЕ**  
**ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ ЯДОВ**

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

Допущено Министерством  
высшего образования СССР  
в качестве учебника  
для медицинских институтов

*10/45 1953 год*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МЕДИЦИНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МЕДГИЗ — 1947 — МОСКВА

*ЛИПЕЦКАЯ*  
*45*  
*51*  
*1957*



Военн  
спиртных  
продавае  
тать и вв  
этиленгл  
аконитин  
открытие  
алкалоид  
ных веще

Все  
(на работ  
туда суд  
Московск  
областной  
да Акаде  
Литер  
пление из

Как и  
ведения в  
ло бы к о  
в издании

6/1 1946



## ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Военное время повело к появлению новых «ядов» как заменителей спиртных напитков, ядовитые подмены поваренной соли и соды, продаваемые из-под полы на рынках, и пр. Все это заставило разработать и ввести их открытие в наше руководство. Так, вновь введены этиленгликоль («антифриз»), тетраэтилсвинец («ТЭС»), дульцин, аконитин, сантонин, хлорамины; более обстоятельно изложено открытие нитритов и фторидов; введено скоростное изолирование алкалоидов из растительных материалов, солей, воды и других подобных веществ.

Все введенное основано на экспериментальных данных (на работах близких мне лабораторий: Химического отделения Института судебной медицины Министерства здравоохранения СССР, Московской городской судебно-медицинской экспертизы, Московской областной судебно-медицинской экспертизы, Института гигиены труда Академии медицинских наук СССР).

Литературные данные, кончая 1944 г., приводятся лишь в подкрепление излагаемого в немногих случаях.

Как и в предыдущих изданиях, не могло быть объективного приведения всей литературы из области судебной химии: последнее повело бы к отступлению от характера руководства и к превращению его в издание типа «справочников».

6/1 1946 г.

Заслуженный деятель науки  
проф. А. Степанов

Р. С. Ф. С. Р.  
ЛИПЕН  
Юридическая  
Литературная  
4.5  
51



## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание руководства «Судебная химия и открытие профессиональных ядов» использовалось по нескольким направлениям.

Прежде всего оно служило пособием для фармацевтических вузов. Судебные химики обычно вербуются из среды фармацевтов с высшим образованием; но, помимо этого, все фармацевты как лица, которые должны быть хорошо знакомы с «ядами», могут привлекаться советской властью (судом и органами дознания) в качестве экспертов. Эти обстоятельства повели к введению в учебный план фармацевтических институтов судебной химии.

«Руководство» вошло в обиход судебнохимических лабораторий (как свидетельствуют обращения к автору руководства со стороны названных лабораторий об ускорении второго издания). Это принятие руководства большинством судебнохимических лабораторий показывает целесообразность применения его при преподавании судебной химии, так как преподавание должно подготовить студента для применения знаний в действительной жизни, не быть от нее оторванным.

«Руководство» служило пособием и в санитарных институтах для открытия «ядов». Наконец, лаборатории по охране труда, лаборатории новой отрасли аналитической химии — промышленно-санитарной химии, созданной в Советском Союзе, также пользовались нашим «Руководством».

Декрет советского правительства и партии о создании фармацевтических институтов явился мощным стимулом к появлению настоящего второго издания. Об ускорении издания нашего «Руководства» были вынесены также резолюции Всесоюзным совещанием судебномедицинских экспертов и расширенной конференцией судебнохимического отделения Государственного научно-исследовательского института судебной медицины (15 ноября 1938 г.) с участием представителей лабораторий судебномедицинской экспертизы в Москве, лабораторий по промышленно-санитарной химии и кафедры судебной химии (Московский фармацевтический институт). На последнем совещании был внесен ряд предложений о введении во второе издание различных дополнений; предложения эти были учтены при подготовке к печати настоящего издания (насколько это позволило предоставленное число листов).

Десять лет, прошедшие со времени появления первого издания, потребовали введения в руководство многих добавлений, как, например, приложение микрохимии к судебной химии, разрабатываемое

моими бы  
но-исслед  
Глава  
в соответс  
мысленно

Больш  
ной хими  
химическ  
(разработ

Персо  
да потра  
сунков р

В обл  
мой сораб  
Институт

бург, И.  
Б. И. Ми  
личных

Эти опис

лаборато

Прин

Мне особ  
моими у  
деле разр

ческом п

Ход а

ства, раз

ими сораб

ческой пр

зательст

ный мате

во» (как

к исполь

жить «во

связи с х

водством

Мы с

его во м

нической

в област

В на

сиональн

сегодняш

охраны

дебнохим

5/III 1939

<sup>1</sup> Мы

ограничен



моими бывшими учениками и сотрудниками в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины (ГНИИСМ).

Глава «Определение ядовитых газов» целиком переработана в соответствии с теми успехами, которые имеет в нашей стране *промышленно-санитарная химия*.

Большую помощь мне оказали мои соразработчики в области судебной химии: проф. М. Д. Швайкова, которой принадлежат микрохимические исследования алкалоидов, и Е. Е. Рождественская (разработавшая микрохимическое исследование веронала).

Персонал судебнохимического отделения ГНИИСМ немало труда потратил для воспроизведения микрофотограмм и других рисунков руководства.

В области определения «ядов» в воздухе мне оказали помощь мои соразработчики по химической лаборатории гигиенического отдела Института им. Обуха: О. Д. Хализова, Н. Г. Полежаев, С. Л. Гинзбург, И. С. Шерешевская, М. С. Быховская, М. В. Нифонтова и Б. И. Миндлина, которым принадлежат описания определений различных ядовитых веществ в воздухе промышленных предприятий. Эти описания сделаны не только по методам, принятым в нашей лаборатории, но и разработанным названными товарищами.

Приношу самую искреннюю благодарность перечисленным лицам. Мне особенно приятно это сделать, так как некоторые из них являются моими учениками и все они принимают участие в общем нашем деле разработки методов токсикологического анализа и в его практическом применении.

Ход анализа и реакции, приводимые в тексте нашего руководства, разработаны, проверены и применяются на практике мною, моими соразработчиками и учениками<sup>1</sup>. После такой многократной практической проверки они могут иметь значение судебнохимических доказательств. То, что нами не проверено и представляет лишь литературный материал, помещено в сносках. Таким образом, наше «Руководство» (как и в первом издании) представляет «руководство к действию», к использованию в практической жизни. Мы далеки от мысли изложить «все», что делалось и делается в области аналитической химии в связи с химией судебной; такое изложение не могло бы служить руководством не только для учащихся, но и для практических работников.

Мы считаем необходимым пояснить ход реакций (напоминать его во многих случаях), что предостерегает учащихся от «механической» ремесленной работы, которая не должна иметь места в области судебной химии.

В нашем «Руководстве» рассматривается и определение профессиональных (многие говорят «промышленных») ядов. Это неизбежно: сегодняшнее профилактическое мероприятие—исследование с целью охраны труда—завтра может стать при «несчастных» случаях судебнохимическим исследованием.

5/III 1939 г.

Проф. А. Степанов

<sup>1</sup> Мы не могли привести обзора соответствующей литературы вследствие ограничения объема книги.



## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к третьему изданию . . . . .	3
Предисловие ко второму изданию . . . . .	4
<b>Введение</b>	
Объекты исследования и препроводительные документы . . . . .	13
Общие правила при судебнохимических исследованиях . . . . .	14
Исследование чистоты реактивов . . . . .	16
Растворители . . . . .	18
Кислоты . . . . .	20
Щелочи . . . . .	23
Соли . . . . .	25
Металлический цинк . . . . .	26
План исследования . . . . .	26
<b>Токсикологический анализ</b>	
Предварительные испытания . . . . .	28
Основное исследование и его подразделение . . . . .	36
Перегонка с водяным паром . . . . .	39
Синильная кислота . . . . .	42
Нитробензол . . . . .	49
Анилин . . . . .	54
Одноатомные фенолы . . . . .	56
Бензол . . . . .	62
Толуол . . . . .	63
Хлороформ и гидрат хлорала . . . . .	67
Хлористый этилен и трихлорэтилен . . . . .	71
Сероуглерод . . . . .	73
Формальдегид . . . . .	76
Метиловый (древесный) алкоголь . . . . .	81
Этиловый (винный) спирт . . . . .	87
Амиловый (изоамиловый) алкоголь . . . . .	91
Амиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит) . . . . .	92
Желтый фосфор . . . . .	92
Фосфористый водород . . . . .	96
<b>Разрушение органических веществ . . . . .</b>	<b>103</b>
Общая подготовка объектов к разрушению . . . . .	105
Разрушение хлорноватокислым калием и соляной кислотой . . . . .	105
Разрушение серной кислотой и азотнокислым аммонием . . . . .	109
Разрушение при помощи сплавления с содой и натриевой селитрой . . . . .	111
Разрушение сжиганием при прокаливании . . . . .	111
Обработка осадка А после разрушения соляной кислотой и бертолетовой солью (открытие серебра, свинца и бария) и по разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием (открытие свинца и бария). . . . .	112
Серебро . . . . .	113
Свинец . . . . .	115
Барий . . . . .	124



	Обработка сероводородом фильтрата по разрушении органических веществ (после отфильтрования осадка $\text{AgCl}$ , $\text{PbSO}_4$ и $\text{BaSO}_4$ ) . . . . .	126
	Обработка осадка сернистых соединений и осажденных вместе с ними органических веществ . . . . .	127
	Обработка аммиачно-сернистого извлечения (фильтрата от осадка С) . . . . .	128
	Мышьяк . . . . .	130
	Сурьма . . . . .	145
	Олово . . . . .	149
	Обработка осадка сернистых соединений (С) после аммиачно-сернистого извлечения. Открытие ртути, висмута, меди и кадмия . . . . .	151
	Ртуть . . . . .	152
	Висмут . . . . .	159
	Медь . . . . .	160
3	Обработка фильтрата от осадка В (фильтрата от осаждения сероводородом в кислом растворе) . . . . .	163
4	Открытие цинка, марганца и хрома . . . . .	165
13	Цинк . . . . .	165
14	Марганец . . . . .	169
16	Хром . . . . .	171
48		
20	Извлечение водой. Открытие минеральных кислот, едких щелочей и щелочных солей ядовитых кислот . . . . .	174
23		
25	Минеральные кислоты . . . . .	175
26	Серная кислота . . . . .	175
26	Азотная кислота . . . . .	177
	Соляная кислота . . . . .	179
	Едкие щелочи . . . . .	181
28	Аммиак . . . . .	181
36	Едкий натр и едкое кали, едкая известь . . . . .	182
	Щелочные соли «ядовитых» кислот . . . . .	183
39	Хлорноватокислые соли (хлораты) . . . . .	183
42	Азотистокислые соли (нитриты) . . . . .	185
49	Фтористые соли (фтористый натрий) . . . . .	190
54	Кремнефтористые соли. Кремнефтористый натрий . . . . .	193
56	Щавелевая кислота и ее соли . . . . .	194
62	Борная кислота и ее соли . . . . .	195
63		
67	Извлечение подкисленным алкоголем . . . . .	198
71	Вещества, извлекаемые из кислого раствора . . . . .	202
73	Органические кислоты . . . . .	202
76	Пикриновая и пикраминовая кислоты . . . . .	202
81	Салициловая кислота . . . . .	205
87	Бензойная кислота . . . . .	208
91	Сахарин . . . . .	209
92	Лактоны . . . . .	211
92	Кантаридин . . . . .	211
96	Сантонин . . . . .	212
	Многоатомные фенолы . . . . .	213
103	Гидрохинон . . . . .	213
105	Пирогаллол . . . . .	214
105	Нитросоединения . . . . .	215
109	Динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуол (тротил) . . . . .	215
111	Гексоген . . . . .	216
111	Производные анилина и пара-аминофенола . . . . .	216
	Антифебрин (ацетанилид) . . . . .	216
	Фенацетин (ацетфенетидид) . . . . .	219
	Дульцин . . . . .	220
112	Парафенилендиамин . . . . .	221
113	Барбитураты . . . . .	223
115	Веронал . . . . .	223
124		

Литература  
Юридическая

КАЗ  
2000



Люминал . . . . .	225
Эвипан (гексенал) . . . . .	226
Производные пурина . . . . .	226
Кофеин . . . . .	226
Извлечение из щелочного раствора. Открытие алкалоидов . . . . .	227
Птомаины . . . . .	228
Очистка остатка хлороформенного извлечения из щелочного раствора . . . . .	229
Реакции осаждения алкалоидов . . . . .	230
Общие реактивы, осаждающие алкалоиды . . . . .	231
Реакции окрашивания . . . . .	232
Микрохимическое открытие алкалоидов . . . . .	233
Физиологическое открытие . . . . .	234
Количественное определение . . . . .	234
Открытие отдельных алкалоидов . . . . .	235
I группа . . . . .	237
Алкалоиды семян сабадиллы (вератрин) . . . . .	237
Наркотин . . . . .	239
II группа . . . . .	239
Алкалоиды опия . . . . .	239
Морфин . . . . .	239
Производные морфина . . . . .	241
Кодеин (метил-морфин) . . . . .	241
Героин . . . . .	242
Апоморфин . . . . .	243
Открытие отравления опиумом . . . . .	243
III группа . . . . .	244
Стрихнин . . . . .	244
IV группа . . . . .	247
Бруцин . . . . .	247
V группа . . . . .	248
Атропин и гиосциамин . . . . .	248
Кокаин . . . . .	250
Аконитин . . . . .	253
Никотин . . . . .	255
Анабазин . . . . .	256
Хинин . . . . .	257
Синтетические вещества основного характера . . . . .	258
Акрихин . . . . .	259
Дикаин . . . . .	259
Новокаин . . . . .	260
Антипирин . . . . .	261
Пирамидон . . . . .	262
Ядовитые газы . . . . .	263
Оксись углерода . . . . .	268
Ацетилен . . . . .	278
Сернистый ангидрид . . . . .	280
Сероводород . . . . .	283
Галогены (хлор, бром, иод) . . . . .	285
Хлор . . . . .	285
Бром . . . . .	291
Иод . . . . .	292
Составление акта судебнохимического исследования . . . . .	294
Предметный указатель . . . . .	297



## ВВЕДЕНИЕ

Область судебной химии составляют все те аналитические исследования, которые производятся по поручению: 1) судебных властей, 2) административных органов в процессе предварительных дознаний и санитарной охраны и 3) медицинских учреждений по вопросам о причинах смерти и повреждений в случаях предполагаемых отравлений. Судебная химия развилась из химико-токсикологических исследований, вышла из потребностей судебной медицины. Анализы частей трупа, рвотных извержений, остатков пищи и напитков, лекарств, косметических средств, предметов домашнего обихода и обстановки, воды, воздуха и даже земли на присутствие «ядовитых» и «сильнодействующих» веществ и в настоящее время занимают главное место в судебной химии.

Самое определение слов «ядовитое» или «сильнодействующее» вещество лежит вне области химии. Одно и то же вещество (например, мышьяк, ртуть), в зависимости от количества его, условий применения и пр. может действовать вредно на организм («яд») или полезно («лекарство»). Далее, одно и то же вещество, в зависимости от формы соединения, в котором оно находится, может быть «ядовитым» и совершенно безвредным для организма. Например, синильная кислота очень ядовита в простых цианидах, как  $\text{KCN}$ , и совершенно не ядовита в комплексных солях, как желтая и красная кровяная соль  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Наконец, следы меди, цинка и пр., вводимые иногда с пищей и из окружающей среды, могут быть составными частями организма. Следовательно, понятие «яд» является условным. Химик не может и не должен делать заключения о наличии «яда». Такое заключение могут сделать лишь представители судебной медицины и суда, принимая во внимание не только данные анализа, но и все обстоятельства дела: предварительное дознание, данные судебно-медицинского вскрытия трупа и пр.

Задачей же судебной химии в этих исследованиях являются поиски в доставленных объектах всех тех веществ, на которые токсикология указывает как на вещества, могущие быть «ядами» и «сильнодействующими» веществами. Токсикология указывает, что искать, судебная химия дает возможности и методы это выполнить.

Таким образом, судебная химия в токсикологическом анализе, как и в других своих отделах, является одним из практических приложений аналитической химии. Последняя, быть может, более наглядно, чем все другие отделы химии, приучает к научному методу



исследования: к постановке опыта в точно определенных условиях, к точному наблюдению происходящих явлений и логически правильным, неизбежным выводам из полученных данных. Таким образом, всякое судебнохимическое исследование является по существу научным исследованием и отличается от «чисто научного» исследования только меньшей широтой заключения, касающегося лишь отдельного частного случая.

Применяя общие начала аналитической химии, судебная химия, особенно в рассматриваемой ее части—«токсикологическом анализе», имеет и ряд особенностей. Прежде всего объекты ее исследования чрезвычайно разнообразны. Далее, характерной особенностью токсикологического анализа является в большинстве случаев необходимость извлечения из большого количества исследуемого материала ничтожно малых количеств искомого вещества, которое может фигурировать в качестве «яда». Часто последнее ведет к применению своеобразных, чрезвычайно чувствительных методов; в связи с этим при ничтожных количествах искомого вещества постоянно имеется опасность введения его (например, мышьяка) с реактивами, посудой и даже с одеждой и волосами самого исследователя. Между тем токсикологические исследования столь ответственны, как ни одно из исследований в других областях «практической» аналитической химии.

От правильного решения поставленного химического вопроса часто зависят не только честь и свобода, но иногда и самая жизнь заподозренных лиц<sup>1</sup>.

Неизбежной задачей токсикологического анализа является количественное определение найденного вещества<sup>2</sup>. Иногда количественное определение и дает возможность судебному врачу сделать заключение, что открытое вещество—«яд» (в случаях, когда найденное количество его будет превышать максимальную дозу, допустимую без вреда для погибшего лица, принимая во внимание его возраст и другие особенности организма), что является делом судебного врача. Но к такому заключению на основании данных количественного определения даже в случаях заведомых отравлений удастся прийти далеко не всегда. Анализом находится лишь часть «яда», введенного в организм: вещество распределяется по всему организму<sup>3</sup>, удаляется из него различными путями: рвотой, мочой, экскрементами и пр., разрушается происходящими в организме процессами, переводится в новые вещества. Например, желтый фосфор окисляется в фосфорную кислоту, составную часть организма. Превращение введенного вещества может происходить и в трупе и также повести к полному уничто-

<sup>1</sup> Иногда значительного числа людей при профилактике «бытовых» отравлений, при открытии «ядов» в пищевых продуктах, заменителях алкогольных напитков и пр., продаваемых на рынках.

<sup>2</sup> При количественных определениях «ядов» целесообразно выражать результаты в миллиграмм-процентах вместо часто обозначаемого количества, найденного в доставленной части трупа.

<sup>3</sup> Многочисленные опыты показывают, что различные органы удерживают различные количества «яда», поэтому желательны количественные определения его в различных органах.

жению  
ниже  
доваш

Нак  
ксинь  
кремов  
не име  
тельных  
в закл  
а о не  
метода

Сле  
исслед  
обиход  
исслед  
ной хи

Дал  
наприм  
предме  
нохими

Воп  
могут  
химии.  
средств  
и тожд

Воп  
для суд  
професс  
логичес  
охраны

С др  
ки нов  
вредны  
ласти.

Так  
занима  
ным ее

<sup>1</sup> Та  
метилонь  
не наше  
ных воз

<sup>2</sup> Пр  
например  
в природ  
Так, мы  
трудност  
дах мож  
ших в  
со ртути  
108 (194



жению<sup>1</sup> «яда» или доведению количества его до величин, лежащих ниже чувствительности применяемых в данное время методов исследования<sup>2</sup>.

Наконец, при отравлении такими ядами, как *бактерийные токсины* (отравления рыбой, мясом, в частности, колбасой, пирожным, кремовыми тортами, мороженым и многим другим), мы совершенно не имеем химических методов их открытия. Вот почему при отрицательных результатах токсикологического анализа должно говорить в заключении не об *отсутствии* того или другого вещества («яда»), а о *ненахождении* его точно описанными в протоколе исследования методами.

Следующий отдел судебной химии представляют санитарные исследования пищевых продуктов, напитков, предметов домашнего обихода и пр. на присутствие вредных для здоровья веществ. Эти исследования являются пограничной областью судебной и санитарной химии.

Далее, вопросы фальсификации пищевых и других продуктов, например, фармацевтических и москательных товаров, являясь предметом судебного разбирательства, могут дать объекты для судебно-химического исследования.

Вопросы об идентичности тех или других предметов, которые могут быть решены химическим путем, входят в область судебной химии. Тут и анализы лекарств из аптек и от знахарей; исследования средств для преступного членовредительства; исследования состава и тождества чернил и написанного и пр.

Вопросы промышленной гигиены и охраны труда выдвинули для судебной химии новые задачи—открытия вредных веществ при профессиональных отравлениях, и, кажется, нет той части токсикологического анализа, которая не была бы тесно связана с задачами охраны труда.

С другой стороны, эти вопросы настойчиво требуют разработки новых методов для открытия и количественного определения вредных веществ и тщательной подготовки работников в этой области.

Таким образом, мы видим, что *токсикологический анализ* занимает первое место в судебной химии, являясь наиболее обширным ее разделом.

<sup>1</sup> Такие явления часто наблюдались при отравлении синильной кислотой, метиловым спиртом, гидратом хлорала и пр., вызывая нарекания на эксперта, не нашедшего «яда», со стороны органов суда, часто не осведомленных о подобных возможностях.

<sup>2</sup> Применение в судебной химии чрезвычайно чувствительных методов, как, например, спектрального анализа, часто ограничивается распространенностью в природе и жизни следов соединений тех элементов, которые могут быть «ядами». Так, мышьяк находится в ничтожных следах почти всюду (этим обуславливается трудность получения реактивов без следов мышьяка). Ртуть в ничтожных следах может быть открыта в трупах людей, имевших амальгамные пломбы, живших в помещениях, в которых были разбиты термометры, людей, работавших со ртутью. Применяя ультрачувствительные методы, A. Stock [Bioch. Z., 316, 108 (1943)] нашел ртуть на 63 трупах.



Настоящее руководство и посвящается *открытию ядов*<sup>1</sup>, причем особенное внимание обращается на открытие вредных веществ в пищевых и вкусовых продуктах, предметах домашнего обихода и т. д., а также на открытие *профессиональных ядов*<sup>2</sup>.

Вопросы определения фальсификации пищевых и вкусовых продуктов, с которыми приходится иметь дело в судебной химии, рассматриваются в химии пищевых веществ.

Вопросы, связанные с химией чернил и написанного, разбираются в специальных руководствах<sup>3</sup>.

Что же касается идентификации тех или иных предметов, то тут на помощь судебному эксперту приходят как токсикологический анализ, изложенный в настоящем руководстве, так и руководства по *фармацевтическому анализу, товароведению*, а равно и общая химическая подготовка эксперта наряду с приобретенными им практическими навыками<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Из больших руководств по токсикологическому анализу следует отметить: 1) *J. Gadamer*, Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 2. Aufl., 1924; 2) *W. Aulenrieth*, Die Auffindung der Gifte und stark wirkender Arzneistoffe, 1923; 3) *G. Baumert*, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. I. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen, 2. Aufl., 1907; 4) *Alex. Winter Blyth* and *Meridith Winter Blyth*, Poisons, their effects and detections, London. *Franc. Bamford*, Poisons, their Isolation and Identification (1940); *Rhodes*, Forensic Chemistry (1940); *Lupton A. W.*, Aids to Forensic Pharmacie (1942); *Rosenthaler*, Toxicol. Microchem. (амер. изд. 1944).

Далее судебному химику необходимо следить за новой химической литературой, новыми методами в области прикладной аналитической химии; применять эти методы, однако, можно лишь после тщательной проверки, при полной уверенности в достоверности полученных ими результатов.

<sup>2</sup> Из соответствующих руководств следует отметить: *А. С. Житкова*, Методика определения вредных газов и паров в воздухе, 1939 (второе издание). *Гроздовский*, Анализ воздуха промышленных предприятий, 2-е издание, 1931. Цикл лекций «Промышленная химия» для Ц. З. К. Наркомтруда и Института охраны труда, 1931. *Н. П. Комарь*, Руководство по определению промышленных ядов в воздухе, 1934 (большая часть книги посвящена общей подготовке химика). *В. Г. Гуревич*, Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий, 1937 (собрание инструкций). Чрезвычайно ценным пособием для колориметрических и нефелометрических определений, которые наиболее часто применяются при определении промышленных ядов, являются *Джон Поу*, Фотометрический анализ, «Колометрия», т. I, и «Нефелометрия», т. II; *M. B. Jacobs*, The Analytical Chemistry Industrial Poisons (2 ed., 1944).

<sup>3</sup> *G. Baumert*, *M. Dennstedt* u. *F. Volgtländer*, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. *M. Dennstedt* u. *Volgtländer*, Nachweis von Schiffsfälschungen. *C. A. Mitchell* and *T. C. Heptworth*, Inks, their composition and manufacture, 3 edit., 1924. *C. A. Mitchell*, Documente and their scientific examination, London, 1935. *A. Lucas*, Forensic Chemistry and scientific criminal investigation, 2 edit., London, 1931. *T. I. Ward*, Microchemistry of inks *Analyst*, v. 59, p. 621. Determination of Age of Inks. *C. E. Waters*, Industry and Eng. Chemistry, v. 25, p. 1034. Determination of Age of Inks by the chlorid. method *Ind. and Eng. Chemistry*, v. 30 (1938), anal. Edition, v. 10, N. 9, p. 524. *Mitchell*, Forensic Chemistry in the Criminal courts (1938).

<sup>4</sup> *Г. Т. Кларк*, Руководство по качественному и количественному органическому анализу, Онти, 1934. *Джс. Торп* и *М. Уайтли*, Практическое руководство по органическому анализу, Онти, 1937. *L. Rosenthaler*, Nachweis der organischen Verbindungen, Руководства по качественному анализу, например: *Тредуэла*, *Бетгера*, *Кольтгофа* (объемный анализ), *Кертман*, Курс качественного анализа, 1937. *А. Степанов*, Аналитическая химия, Качественный анализ, издание XII, 1945.

ОБ

Вся

только  
щего о  
эксперт  
затреб  
указан  
загрязн  
а предл  
вести п  
внутрен  
зя сказ  
ной бум  
поэтому  
ной бум  
тер их  
приеме  
на сам

Если  
приним  
о повре  
подпис

Пол  
ний»,  
тары, в

Зада  
препро  
к ней «  
гих акт  
для суд  
действи  
исследо

<sup>1</sup> Из  
получив  
произвел  
Впоследс  
нет ли в

<sup>2</sup> Пр  
нимальнс  
дования



## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРЕПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

Всякое судебнохимическое исследование должно производиться только по письменному предложению или предписанию соответствующего органа (препроводительная бумага). При личной передаче эксперту объектов исследования его представителем необходимо затребовать письменное предложение, в котором должна быть точно указана цель исследования: будет ли то исследование на «яды», на загрязнение какого-либо вещества посторонними примесями и т. п., а предложение не должно ограничиваться общими фразами: «произвести исследование», «произвести анализ». Если при исследовании внутренних дел часто и является понятным, то этого далеко нельзя сказать при других исследованиях: отсутствие в препроводительной бумаге точных указаний может часто вести к недоразумениям<sup>1</sup>, поэтому такие указания необходимо затребовать. В препроводительной бумаге должны быть точно описаны посылаемые объекты, характер их укупорки, имеющиеся на ней надписи и печати, и с ними при приеме должны быть точно сверены надписи, номера, печати и пр. на самих объектах.

Если печати, укупорка и сами объекты повреждены, их не следует принимать от посланного. При получении таких объектов по почте о повреждениях должен быть составлен особый акт за двумя-тремя подписями и отправлен к лицу, приславшему объекты.

Полученные объекты точно описываются в «журнале исследований», причем описываются печати, надписи, характер укупорки, тары, вес вместе с тарой и пр.

Задачи и направление исследования выясняются не только из препроводительной бумаги, но также из обыкновенно прилагаемых к ней «предварительных сведений», копии протокола вскрытия и других актов. Ознакомление с такими документами чрезвычайно важно для судебного химика: часто приходится расширять круг сильнодействующих веществ, «ядов», на которые обычно производится исследование<sup>2</sup>, исходя из рассмотрения обстоятельств дела, или,

<sup>1</sup> Из ряда многочисленных случаев можно привести следующий. Химик, получив загрязненную воду с предложением «произвести анализ», добросовестно произвел полный анализ на присутствие «ядов», анализ на загрязнение воды. Впоследствии же выяснилось, что судебного следователя интересовал вопрос, нет ли в воде следов крови, не вымыл ли убийца топор в кадке с дождевой водой.

<sup>2</sup> Предписание Министерства здравоохранения РСФСР устанавливает минимальное число ядов, на которые судебный химик обязан производить исследования (см. ниже).



наоборот, спустя год и более, при вырытии трупа из могилы делается бесцельным исследование на некоторые органические яды, например, синильную кислоту, гидрат хлорала и пр. Понятно, эти сведения не должны и не могут создавать предвзятого мнения, если химик научно подходит к поставленной ему задаче. Понятно также, что в заключении «акта исследования» химик не должен делать каких-либо выводов из этих сведений, а только из полученных им самим данных.

Эти предварительные сведения только дают химику-эксперту руководящую нить, часто намечают частности в направлении исследования.

В случае неприсылки таких предварительных сведений, излагающих обстоятельства дела, протокола вскрытия и пр., химику-эксперту предоставляется право затребовать означенные сведения.

Судебному химику необходимо быть знакомым с элементарными сведениями из соответствующей части судебной медицины (токсикологии)<sup>1</sup>, чтобы понимать, уметь читать протоколы вскрытия.

## ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРИ СУДЕБНОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Из сущности судебнохимических исследований, их важности и свойств объектов исследования вытекают некоторые общие принципы (правила) для исследования.

1. У химика-эксперта должна быть полная уверенность в том, что исследуемый объект—тот, который значится в препроводительной бумаге, и что он не испытал превращений<sup>2</sup> по пути в лабораторию. Для этого необходима точная сверка надписей и обозначений на укупорке объектов с указаниями на таковые в препроводительной бумаге, протоколе вскрытия и пр., удостоверение, что объекты опечатаны той печатью, какая указана в документах, что как печати, так и вся укупорка объектов не имеют следов повреждений.

2. На химике-эксперте лежит охрана объектов исследования с момента их получения.

а) Прежде всего—от преступных посягательств со стороны заинтересованных лиц на подмен объектов, на добавление к ним чего-либо и т. д.

Неоднократно наблюдались случаи, когда заинтересованные лица делали попытки выкрасть объекты исследования или заменить их другими.

Это влечет за собой необходимость держать объекты исследования не только в запортом, но и опечатанном печатью химика помещении. Самые работы должны производиться в помещении, запираемом и опечатываемом экспертом по его уходе.

<sup>1</sup> Пособиями могут служить: *J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie*; *Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen*; «Основы судебной медицины», под общей редакцией проф. Н. В. Попова, Медгиз, 1938; *Rager Douris, Toxicologie moderne. Expertises—Toxicologie industrielle. Gaz asphyxiants. Chimie medicolegale*, 1935.

<sup>2</sup> Исключая, понятно, естественные процессы, происходящие в объекте.

Во избе  
производит  
выполнимо  
расторгах  
не группи  
пробирках  
возможных  
соответств

б) Дал  
веществ с  
вов»), посу  
да не дол  
мытья посу  
стоте при

3. Иссл  
но на вещ  
слоту, что  
должно бы  
работ.

4. Соде  
его свойст  
испытания

5. През  
присланны  
составляет

6. Зате  
ют<sup>2</sup>, смеш

7. Для  
должна ос  
гану власт  
проверки  
доказател  
другой эк  
дования, н  
результата  
объекта до

8. Все  
количестве  
в каждой о  
ся по весу  
измерены,  
для реакц

9. Дол  
Поэтому д

<sup>1</sup> При в  
в объект ча

<sup>2</sup> Харан  
отбирают до

<sup>3</sup> Понят



Во избежание смешений было бы желательно одновременно производить *одним* лицом более *одного* исследования. Ввиду трудной выполнимости последнего в специальных судебнохимических лабораториях при большом числе исследований, все-таки необходимо не группировать *рядом* различные анализы. На всех колбах, чашках, пробирках и пр. с отдельными стадиями исследования во избежание возможных смешений должны делаться хотя бы жирным карандашом соответствующие надписи, номера анализов.

б) Далее, объекты должны охраняться от введения в них искомым веществ с реактивами (см. ниже отдел «Испытание чистоты реактивов»), посудой, платьем самого исследователя и пр.<sup>1</sup>. Эксперт никогда не должен полагаться на персонал лаборатории в отношении мытья посуды, холодильников и пр.; он должен сам убедиться в чистоте приборов.

3. Исследование должно быть начато как можно быстрее, особенно на вещества, быстро разлагающиеся, например, синильную кислоту, чтобы предупредить их разложение. В журнале исследования должно быть обозначено время поступления анализа и время начала работ.

4. Содержимое каждой укупорки взвешивается, описываются его свойства (в журнале исследования) и делаются предварительные испытания (см. соответствующий отдел).

5. Прежде чем приступить к дальнейшей работе, по рассмотрении присланных документов, исходя из предварительных испытаний, составляется точный и подробный *план исследования*.

6. Затем твердое содержимое укупорки, если нужно, измельчают<sup>2</sup>, смешивают и для исследования берут *среднюю пробу*.

7. Для анализа всегда берут лишь часть материала, другая часть должна оставаться: а) для собственной проверки, б) для отсылки органу власти, приславшему объекты (на хранение для дальнейшей проверки в случае надобности в другой инстанции). Это является доказательством и гарантией правильности работы эксперта: всякий другой эксперт при проверке, следуя точно описанному в акте исследования, неизбежно должен при правильной работе прийти к тем же результатам, что и первоначальный эксперт<sup>3</sup>. Оставшаяся часть объекта должна быть опечатана экспертом.

8. Все судебнохимические исследования должны вестись как *количественные* исследования, в каковые они могут быть превращены в каждой стадии работы. Для всех испытаний объекты должны браться по весу. Полученные дестилляты, фильтраты и пр. должны быть измерены, чтобы затем также в определенном количестве применяться для реакций.

9. Должна быть особая бережливость в расходовании объектов. Поэтому должны быть точно рассчитаны все количества для наме-

<sup>1</sup> При вскрытии упаковок следует соблюдать осторожность, чтобы не попали в объект части печати, часто содержащей ртуть или свинец.

<sup>2</sup> Характерные части содержимого, кристаллы и пр. в случае надобности отбирают до измельчения и исследуют отдельно.

<sup>3</sup> Понятно, что при отсутствии изменения «яда» и пр. при хранении.



ченных по плану исследования испытаний и должен вестись полный учет расходуемого материала.

10. При выборе реакций должны применяться лишь те из них, которые могут служить ясным доказательством наличия той или другой составной части. С другой стороны, всегда, где это возможно, необходимо несколько различных реакций, дабы совпадение их результата исключало возможность ошибки. Желателен выбор таких реакций, продукты которых могли бы сохраняться и быть наглядными даже для мало посвященных в химию лиц и быть представлены суду как доказательство—*corpus delicti*.

11. В журнале исследования должна вестись подробная точная запись всего сделанного и полученных результатов. Эксперт не имеет права держать что-либо из сделанного лишь в своей памяти и должен в случае надобности, по требованию суда, при каких-либо сомнениях, представить не только акт исследования, написанный по ведению экспертом журналу, но и самый журнал со всеми черновыми записями, цифрами и пр.

12. В судебнохимическом анализе к материалу исследования всегда должны применяться лишь те методы и реакции, с которыми эксперт ранее познакомился, овладел ими, знает все условия их воспроизведения, может учесть все ошибки, могущие возникнуть при их применении, ибо, как сказал знаменитый химик Мор, на судебнохимических исследованиях нельзя учиться, а нужно лишь применять к ним изученное.

Поэтому, прежде чем применять новый способ, новую реакцию или ее видоизменения, эксперт путем упражнения на соответствующем, взятом им самим материале должен всецело овладеть данным способом, реакцией и пр., дабы прилагать к судебнохимическому материалу уже готовые навыки.

13. Несмотря на необходимость не задерживать представления результатов исследования, все-таки не следует спешить с заключением: необходимо взвесить и разобрать все полученные данные, произвести в случае надобности проверку исследования, дабы быть совершенно уверенным в полученных результатах. Неосмотрительная поспешность может повести к чрезвычайно тяжелым, часто неустраняемым последствиям.

14. Остатки объектов (см. п. 7) хранятся запечатанными и по окончании исследования возвращаются приславшему их органу власти или по его предложению хранятся экспертом<sup>1</sup> в течение установленного соответствующим органом срока (например, одного года).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ

Первой стадией всякого судебнохимического исследования является определение чистоты реактивов, растворителей, посуды и приборов, т. е. всего, что применяется в анализе.

<sup>1</sup> Это часто бывает с частями внутренностей в специальных судебнохимических лабораториях.

Обык  
быть «яд  
в том ил  
щелочи  
иногда  
паров из  
стекляни  
щелочи,

Экспе  
реактиво  
чески чи  
судебнох  
ориентир

Реакт  
ская пре  
нимо и я  
чистыми  
говорить  
при при  
в извест  
кислоты  
значают,  
мер, в к  
Беттендо  
этого кол  
исследова  
редко 300  
открыть  
бы, межд  
меньше 1  
центриру  
ском ана  
Беттендо  
добавили

Из ск  
производ  
же макси  
судебнох  
Чтобы  
несколько  
привести

<sup>1</sup> Напр  
<sup>2</sup> Для  
жащему о  
ангидрид,  
<sup>3</sup> Насы  
ной солян  
реактива.  
<sup>4</sup> Луга

<sup>2</sup> Судебна



Обыкновенные реактивы содержат многие вещества, могущие быть «ядами»<sup>1</sup>, и другие тела, которые составляют предмет испытания в том или ином случае. Из стеклянной посуды кислоты и особенно щелочи часто извлекают мышьяк<sup>2</sup>. Дистиллированная вода имеет иногда слабощелочную реакцию вследствие растворения кислотных паров из лабораторного воздуха, а при кипячении в обыкновенной стеклянной посуде (колбах, пробирках и пр.) часто извлекает из нее щелочи, давая на лакмус щелочную реакцию.

Эксперт сам должен убедиться в чистоте употребляемых им реактивов; в судебнохимическом анализе все указания фирм: «химически чистый», «pro Analyse» и даже «für forensische Zwecke» (для судебнохимических целей)—имеют лишь значение предварительных, ориентировочных сведений.

Реактив не должен содержать того, что мы ищем. Это—логическая предпосылка исследования. Практически это почти не выполнимо и является условным: все реактивы не являются «абсолютно» чистыми телами, и при самом судебнохимическом анализе можно говорить лишь о ненахождении той или другой примеси, во-первых, при применении того или иного способа открытия и, во-вторых, в известном количестве данного реактива. Например, в 1 см<sup>3</sup> соляной кислоты пробой Беттендорфа<sup>3</sup> не находят мышьяка и кислоту обозначают, как не содержащую мышьяка, вполне применимую, например, в качестве лекарства. По исследованию Кеблера<sup>4</sup>, реактивом Беттендорфа можно открыть еще 1/30 мг мышьяка (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в 1 см<sup>3</sup>; ниже этого количества он уже не открывается. При судебнохимических исследованиях при разрушении органических веществ берется нередко 300 см<sup>3</sup>. В этом количестве указанной пробой можно было бы открыть 10 мг мышьяка. Количества ниже этого уже не открывались бы, между тем имеют токсикологическое значение количества много меньше 10 мг в исследуемой порции объекта. Так как мышьяк концентрируется при дальнейших манипуляциях и в судебнохимическом анализе применяется более чувствительный способ, чем реактив Беттендорфа (аппарат Марша), то мы легко откроем то, что сами добавили с кислотой.

Из сказанного вытекает, что исследования реактивов должны производиться теми же способами, при тех же условиях и в тех же максимальных количествах, какие будут применяться при самом судебнохимическом исследовании.

Чтобы облегчить работу, соединив в одно исследование испытание нескольких реактивов, и не пропустить всех факторов, могущих привести к загрязнению, испытать чистоту посуды и приборов,

<sup>1</sup> Например, мышьяк, свинец, цинк и др.

<sup>2</sup> Для получения бесцветного стекла к желтоватому сплаву стекла, содержащему окись железа, часто прибавляют восстановитель—мышьяковистый ангидрид, переводящий соли окиси железа в менее окрашенные соли закиси.

<sup>3</sup> Насыщенный раствор двухлористого олова в возможно концентрированной соляной кислоте—восстановитель мышьяка, вызывающего потемнение реактива.

<sup>4</sup> Lyman F. Kebler, Amer. Journ. Pharm., 75, 30.



производится так называемый «слепой опыт»: производится весь цикл исследования с количествами реактивов, максимально употребляемыми при подлинном судебнохимическом исследовании, только без добавления исследуемого материала. Постановка «слепого опыта» должна быть точным воспроизведением всего хода исследования.

Такой опыт делается обязательно при каждом анализе<sup>1</sup>, если эти анализы не являются постоянными для данной лаборатории. При постоянных токсикологических работах испытание реактивов делается при получении новой партии их и повторяется через два-три месяца, дабы убедиться, не произошло ли извлечения примесей из стекла посуды, в которой они находились.

В целях экономических, чтобы не затрачивать большого количества дорогих, для других целей вполне «чистых» реактивов, перед постановкой «слепого опыта» делают испытания со значительно меньшими количествами<sup>2</sup>.

Если реактивы выдерживают предварительные пробы, они применяются для «слепого опыта».

При рассмотрении списка наиболее употребительных реактивов мы отметим главные примеси, имеющие судебнохимическое значение.

Метод их исследования в виде постановки «слепого опыта» даст нам все последующее изложение судебно химии, тут же мы ограничимся специальными методами испытания для некоторых из них, а также изложением «предварительных испытаний», служащих, как выше сказано, введением к постановке «слепого опыта» — первой и неизбежной стадии в судебнохимическом анализе.

Все реактивы можно разделить на следующие группы: растворители, кислоты, щелочи, соли и, наконец, свободные металлы (цинк).

### РАСТВОРИТЕЛИ

**Вода.** Дистиллированная вода содержит нередко следы свинца, олова, меди, хлоридов и сульфатов<sup>3</sup>, всегда — углекислоту, а иногда имеет и слабокислую реакцию вследствие растворения кислотных паров лабораторного воздуха, щелочную от паров аммиака.

Для «специального» испытания на выше указанные металлы 2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, защищая воронкой от пыли, до 20 см<sup>3</sup>, помещают ее в два цилиндра с притертыми пробками, слабо подкисляют соляной кислотой и в одном из них насыщают сероводородом. Спустя сутки, сравнивают окраску жидкости в обоих цилиндрах. Потемнение или окрашенная муть укажут на наличие примеси. Далее жидкость, насыщенную сероводородом, подщелачивают аммиаком, снова насыщают сероводородом и снова сравнивают.

<sup>1</sup> Что и отмечается в акте исследования.

<sup>2</sup> Например, при кислотах 20 см<sup>3</sup>, тогда как «слепой опыт» с соляной кислотой требует 300 см<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Металлы происходят из материала холодильника и котла; хлориды и сульфаты — при переносе жидкости с паром в случае бурной перегонки.

Жи  
ной ки

Есл  
заткну

Есл  
дестилл

вода не

Час

шихся»

В этих

гонке, и

серной

корков

частях,

воды о

Эти

держат

ного ал

ния, та

таллы.

колбы

новени

с фукс

от альд

гид осм

Для

смешив

ках, по

ного сл

смачива

Спи

баню) и

ным хл

оставл

циевой

Бла

При

это со

брожен

даже п

Ами

органи

1 Ра

до обес

2 Сл

заключе

3 О

ствии е

Industr.

2\*



Жидкость в другом цилиндре испытывают на ионы хлора и серной кислоты обычными реактивами.

Если при анализе мешает углекислота, воду кипятят и охлаждают, заткнув колбу пробкой с трубкой, наполненной натронной известью.

Если вышеприведенные реакции указывают на загрязнение дистиллированной воды, а также и при кислой или щелочной реакции, вода не годна для судебнохимического анализа.

Часто исследованию мешают следы содержащихся в воде «окисляющихся» веществ (например, при определении свободного хлора). В этих случаях дистиллированную воду подвергают вторичной перегонке, прибавив к воде избыток марганцовокислого калия и подкислив серной кислотой. В перегонном приборе должны быть исключены корковые и резиновые пробки, каучуковые трубки и т. д., — во всех частях, соприкасающихся с водой. Должна быть полная защита воды от пыли и загрязнений лабораторного воздуха.

**Этиловый алкоголь.** Продажный этиловый алкоголь может содержать следы металлов (медь и пр.), переходящие в него из перегонного аппарата. Для токсикологического анализа это не имеет значения, так как спирт не применяется при анализе на «ядовитые» металлы. Для других исследований спирт медленно перегоняется из колбы со стеклянным холодильником и тем очищается. Спирт обыкновенно содержит следы уксусного альдегида: дает окрашивание с *фуксиносернистой кислотой*<sup>1</sup>. Для очистки в случае надобности от альдегида к спирту прибавляют едкого натра; при стоянии альдегид осмоляется, затем спирт перегоняется.

Для получения безводного алкоголя продажный 95—96° спирт смешивают с 25—50% негашеной извести. Известь берется в кусочках, полученных толчением *большого* куска, очищенного от наружного слоя, и испытывается на способность к образованию гидрата *смачиванием* водой, причем должно наблюдаться разогревание<sup>2</sup>.

Спирт с известью кипятят (колба погружена в кипящую водяную баню) в течение двух часов с восходящим холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой; оставляют на сутки; снова кипятят, оставляют, и на следующий день перегоняют (приемник с хлоркальциевой трубкой).

Благодаря извести (щелочи) спирт освобождается от альдегида.

При этом надо иметь в виду, что со многими образцами спирта это совершенно не удастся, что имеет место при получении спирта брожением свекловичной патоки. В этих случаях очистка не удастся даже при кипячении с едким натром и окисью серебра<sup>3</sup>.

**Амилловый алкоголь**, вследствие постоянного загрязнения следами органических оснований, высокой точки кипения, неудобства в обра-

<sup>1</sup> Растворяют 25 мг фуксина в 100 см<sup>3</sup> и насыщают сернистым ангидридом до обесцвечивания.

<sup>2</sup> Смочив водой, следует выждать некоторое время, а не делать быстрого заключения о негодности извести.

<sup>3</sup> Очистка алкоголя от альдегидов восстановлением водородом при действии едкого натра и металлического алюминия (5—10 г на 1 л алкоголя) — Industr. and Eng. Chem. Analyt. Edit., v. 5, p. 100.



пении (пары раздражают дыхательные органы) и отсутствия каких-либо преимуществ перед другими, не смешивающимися с водой растворителями, не следует употреблять в судебной химии вопреки старым традициям.

**Этиловый эфир.** Продажный эфир содержит всегда некоторое количество перекиси эфира, образующейся путем окисления эфира кислородом воздуха:



Чистый эфир, не содержащий перекиси, при стоянии опять окисляется. Неоднократно наблюдалось, что при отгонке эфирной вытяжки на слабо нагретой водяной бане<sup>1</sup> по отгонке большей части эфира и повышении концентрации перекиси происходят сильные взрывы.

Перекись из эфира следует удалить промыванием в делительной воронке небольшими объемами сначала разведенной едкой щелочи, затем—воды до нейтральной реакции водного слоя. Эфир далее сушат хлористым кальцием, затем, в случае надобности в полной осушке, металлическим натрием и перегоняют над последним. Для многих целей в токсикологическом анализе можно применять промытый, еще влажный эфир.

При взбалтывании эфира с бесцветным раствором подистого калия эфир не должен окрашиваться от выделившегося иода (перекись эфира).

**Хлороформ.** Для судебнохимических целей не требуется особой чистоты хлороформа; применяется хлороформ, указанный в Фармакопее.

## КИСЛОТЫ

**Серная кислота.** Из кислот на первом месте по значению для анализа и по возможности загрязнения стоит серная кислота. В качестве загрязнений в ней наиболее часто бывают мышьяк, свинец, азотистая и азотная кислоты.

Очистка серной кислоты в лабораторных условиях—трудно выполнимая задача. Поэтому необходимо приобретать серную кислоту, не содержащую мышьяка. Кислота, полученная по контактному методу, часто отвечает судебнохимическим требованиям. Как выше сказано, основное исследование серной кислоты является повторением токсикологического анализа для открытия мышьяка (см. открытие мышьяка). Для предварительного испытания 20 см<sup>3</sup> разведенной кислоты (1 объем серной кислоты удельного веса 1,84 на 8 объемов воды) помещают в пробирку вместе с кусочком «судебнохимического» цинка (2—4 г)<sup>2</sup>; в отверстие пробирки вставляют пробку из ваты, смоченной уксусом свинца и высушенной; отверстие пробирки

<sup>1</sup> Эфир лучше всего испарять при комнатной температуре; для быстрого удаления и при больших количествах—в вакууме.

<sup>2</sup> Чистый цинк трудно действует на серную кислоту, поэтому цинк предварительно погружают в 0,05% раствор медного купороса (CuSO<sub>4</sub>). Почерневший цинк промывают водой, высушивают и сохраняют.

плотно закупорить на растворе 1 часа при 100° дают, не 1 акция Зан приступаю мышьяка).

Присутствие аморфного

При содействии объемом в 1 суточного 1 денной вод

На азотистый аммиак дифенил кислоты, с

**Соляная кислота** все особенно 1 ты, применя до 500 см<sup>3</sup> дебнохимич В качестве мышьяка пр наполненну мышьяк<sup>3</sup>.

Предварительная при серной

При отсепарации приготавливают «серной» серной бодным» от лизация хл водородом серной кие

<sup>1</sup> а) HgCl

б) 2HgCl

с) 3HgCl

Реакцию Sanger и Bl

<sup>2</sup> При н кала мышья

Открытие Разбавление при кипячен концентрации

<sup>3</sup> Поляности, 12, 13



плотно закрывают бумажкой, нижняя поверхность которой смочена раствором хлорной ртути (или бромной ртути) и через 1—2 часа при полном ходе реакции (действии цинка на кислоту) наблюдают, не произошло ли побурения или пожелтения бумажки (реакция Зангер-Блека)<sup>1</sup>. При отсутствии изменений в цвете бумажки приступают к «судебнохимическому исследованию» (см. открытие мышьяка).

Присутствие селена вызывает появление на цинке красного осадка—аморфного селена<sup>2</sup>.

При содержании свинца серная кислота, смешанная с тройным объемом винного спирта, дает осадок или муть (наблюдается после суточного стояния), а при насыщении сероводородом сильно разведенной водой кислоты—потемнение или осадок.

На азотистую и азотную кислоты производится реакция с дифениламином: растворяют в фарфоровой чашечке мельчайший кристаллик дифениламина в нескольких каплях концентрированной серной кислоты, смешанных с каплей воды.

**Соляная кислота.** Обыкновенная «химически чистая» соляная кислота всегда содержит мышьяк, что, понятно, чрезвычайно важно, особенно принимая во внимание большие количества соляной кислоты, применяемые при разрушении органических веществ (иногда до 500 см<sup>3</sup>). При этом очистка ее в лабораторной обстановке до «судебнохимического» удаления мышьяка представляет трудности. В качестве одного из способов очистки рекомендуют для поглощения мышьяка пропускать несколько раз соляную кислоту через трубку, наполненную активированным древесным углем, адсорбирующим мышьяк<sup>3</sup>.

Предварительное испытание на мышьяк производится так, как при серной кислоте, только соляная кислота не разводится водой.

При отсутствии «судебнохимической» соляной кислоты ее можно приготовить в лаборатории, пользуясь для этого «судебнохимической» серной кислотой и многократно перекристаллизованным, «свободным» от мышьяка хлористым натрием. Многократная перекристаллизация хлористого натрия может сопровождаться насыщением сероводородом его концентрированного раствора, слабо подкисленного серной кислотой, и отстаиванием.



Реакцию впервые предложил Feuckiger (Arch. d. Pharm., 3, 271 (1889), Sanger и Blak применили к количественному определению.

<sup>2</sup> При наличии селена в аппарате Марша не происходит образования зеркала мышьяка (J. Schindelmeiser, Zschr. f. offentl. Chemie, 8, 306, 1902).

Открытие селена в серной кислоте см. G. Deneges, Chem. Zbl., 1, 665, 1938. Разбавление кислоты 1 : 10. Реакция с 5% тиомочевны (или гидрата гидразина) при кипячении. Количественное определение колориметрическое, при малых концентрациях—нефелометрическое. Стандарты: растворы селенита натрия.

<sup>3</sup> Полянкин, Очистка соляной кислоты, Журнал химической промышленности, 12, 1924, Lockman, Ztschr. f. ang. Chemie, 35, 357, 1922.



Спустя сутки насыщение сероводородом повторяют, отстаивают, сероводород удаляют нагреванием на водяной бане, фильтруют и сгущают до кристаллизации.

Очистка хлористого натрия, а равно и других солей может быть основана на осаждении мышьяка гидроокисью железа. 1 л насыщенного раствора хлористого натрия смешивают с 10 см<sup>3</sup> 22 1/2 % раствора железных квасцов [NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O], многократно перекристаллизованных, прибавляют 3 см<sup>3</sup> 2 1/2 % раствора аммиака, смешивают, оставляют, затем прибавляют 7 см<sup>3</sup> раствора аммиака, после пятнадцатиминутного стояния фильтруют и выпаривают<sup>1</sup>.

Очищенную соль нагревают в реторте твердого (пенского) стекла с «судебнохимической» серной кислотой и поглощают хлористый водород дистиллированной водой (охлаждение льдом).

Наши опыты показывают, что этим путем можно получить «судебнохимическую» соляную кислоту.

Для испытания соляной кислоты на свободный хлор<sup>2</sup> к разведенной испытуемой кислоте прибавляют бесцветную<sup>3</sup> смесь подкисленного раствора подкислого калия и крахмального клейстера: не должно появиться синего окрашивания<sup>4</sup>.

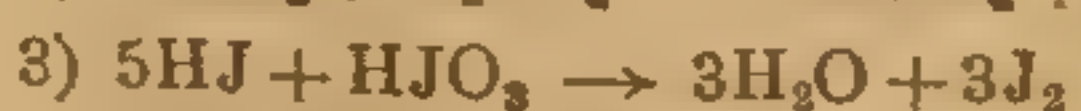
**Азотная кислота.** Азотная кислота может содержать «ядовитые» металлы, в том числе и мышьяк, соляную и серную кислоты. 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане (защита от пыли). Следы остатка нагревают на голом огне с несколькими кубическими сантиметрами разведенной серной кислоты до начала выделения тяжелых паров серной кислоты, разбавляют водой (убеждаются реакцией с дифениламином в отсутствии азотной кислоты) и испытывают: одну часть — на мышьяк (проба Зангер-Блека, стр. 21) или в аппарате Марша, другую часть разбавляют больше и насыщают сероводородом; не должно образоваться потемнения или осадка. Испытание на ионы хлора и серной кислоты производится обычным образом — азотнокислым серебром и азотнокислым барием.

В случае отсутствия «судебнохимической» азотной кислоты ее можно приготовить из азотнокислого аммония, перекристаллизованного и очищенного (см. очистку хлористого натрия при получении соляной кислоты), и концентрированной «судебнохимической» серной кислоты, причем перегонку следует производить при возможно

<sup>1</sup> Осаждение мышьяка может быть произведено гидроокисью алюминия. К раствору хлористого натрия прибавляют раствор сернокислого алюминия, разведенного раствора аммиака до слабо щелочной реакции, отстаивают, фильтруют и сгущают выпариванием, снова фильтруют и кристаллизуют.

<sup>2</sup> Наличие в соляной кислоте свободного хлора может помешать, как увидим ниже, реакции отличия сурьмы от олова.

<sup>3</sup> При содержании в иодистом калии иодноватой соли одно подкисление вызовет посинение:



<sup>4</sup> При наличии в кислоте соли окиси железа, также выделяющей иод, кислоту подвергают отгонке и дистиллят испытывают на хлор.

низкой  
в реторт  
Серо  
имеет ос  
содержа  
При  
ковисты  
накопля  
Очнс  
ствует  
и сурьм

Трех  
Очис  
(наприм  
ку с хл  
в 40 см  
ватой  
растерт  
ваты, с  
затем г  
ние пр  
произв  
реакти  
случае  
прибав  
серовод  
щении  
на вод  
зано пр  
и сурь

Гид  
менени  
аммиак  
являют  
ские ос

Для  
его вы  
ток, см

<sup>1</sup> П  
что вл  
водород  
<sup>2</sup> О  
<sup>3</sup> Д  
анализа  
<sup>4</sup> G



низкой температуре (во избежание образования окислов азота) в реторте из пенского стекла, а еще лучше—из фарфора.

**Сероводород.** Очистка сероводорода от мышьяковистого водорода имеет особенно важное значение, так как исходные материалы всегда содержат мышьяк<sup>1</sup>.

При пропускании в исследуемую жидкость сероводорода мышьяковистый водород окисляется, например, солями окиси железа и накапливается в объекте.

Очистка основана на том, что сухой металлический под не действует на сухой сероводород, но вполне разлагает мышьяковистый и сурьмянистый водород<sup>2</sup>.



Трехподистый мышьяк и сурьма задерживаются подом.

**Очистка.** Полученный  $\text{H}_2\text{S}$  хорошо промывают в двух склянках (например, Дрекслея, Тищенко), сушат при прохождении через колонку с хлористым кальцием и пропускают через колонку или трубку в 40 см (приблизительно в 1 см ширины), наполненную стеклянной ватой или асбестом, обсыпанным несколькими граммами крупно растертого поды. Пары поды удерживаются пробкой из стеклянной ваты, смоченной концентрированным раствором подистого калия; затем газ снова промывается, и объект им насыщается. Пропускание производится очень медленно. «Судебнохимическое» испытание производится в виде «слепого опыта» в связи с испытанием других реактивов, применяемых в ходе токсикологического анализа, а в случае надобности и отдельно. К 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды прибавляют 2% хлорного железа<sup>3</sup>, насыщают в течение 12 часов сероводородом, отстаивают в закупоренном сосуде (см. главу о насыщении сероводородом) в течение суток, снова насыщают, выпаривают на водяной бане и со следами остатка поступают, как это будет указано при описании исследования осадка от сероводорода на мышьяк и сурьму.

## ЩЕЛОЧИ

**Гидрат аммония.** На первом месте среди щелочей по частоте применения для судебнохимического анализа стоит водный раствор аммиака. Примесями в нем, имеющими судебнохимическое значение, являются мышьяк<sup>4</sup> и другие металлы, цианиды, роданиды и органические основания, как пиридин и его гомологи.

Для испытания раствора аммиака (помимо «слепого опыта») 50 см<sup>3</sup> его выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Остаток, смоченный водой, обрабатывают 2 см<sup>3</sup> концентрированной сер-

<sup>1</sup> Продажное сернистое железо всегда содержит металлическое железо, что влечет образование водорода, а затем мышьяковистого и сурьмянистого водорода (при постоянном наличии мышьяка и сурьмы в сернистом железе).

<sup>2</sup> O. Jacobson, Berichte der Deutsch. Chem. Ges., 20, 1887.

<sup>3</sup> Для окисления мышьяковистого водорода (для приближения к обычным анализам, в которых почти всегда находятся соли окиси железа).

<sup>4</sup> Gottheil, Pharm. Zeit., 46, 992, 1902.



ной кислоты («судебнохимической»), разбавляют десятикратным количеством воды. Одну часть раствора испытывают на мышьяк (проба Зангер-Блека и в аппарате Марша), другую насыщают сероводородом и оставляют на сутки: потемнение и даже образование осадка могут быть при наличии металлов.

Жидкость по отстаивании, если нужно, профильтровывают, фильтрат снова подщелачивают аммиаком и насыщают сероводородом. При наличии окрашивания или осадка отстаивают, отфильтровывают и по растворении осадка в разведенной соляной кислоте одну часть испытывают на железо при помощи железосинеродистого калия ( $K_2FeS_2$ ). Другую часть (при наличии железа жидкость выпаривают с азотной кислотой досуха и растворяют в воде) смешивают с аммиаком, если нужно—по отстаивании фильтруют, подкисляют уксусной кислотой и насыщают сероводородом: белая муть или осадок при цинке.

К части раствора аммиака прибавляют сернокислой закиси железа, хлорного железа, слабо подкисляют соляной кислотой и оставляют на сутки: посинение или синий осадок указывают на цианиды. Часть аммиака подкисляют соляной кислотой и добавляют хлорного железа: красное или розовое окрашивание укажет на роданиды.

Для испытания на органические основания 100 см<sup>3</sup> аммиака повторно взбалтывают в делительной воронке с небольшими порциями хлороформа. Хлороформенные вытяжки, слитые вместе, профильтровывают через сухой фильтр, хлороформ испаряют при комнатной температуре. Следы остатка растворяют в нескольких каплях подкисленной воды и отдельные капли раствора испытывают на часовых стеклышках раствором иода в присутствии подпостого калия, хлорной ртутью ( $HgCl_2$ ) (см. общие реактивы на алкалоиды). В присутствии органических оснований (пиридин, его гомологи и т. д.) с названными реактивами получают осадки.

Для очистки продажного раствора аммиака его смешивают с раствором марганцовокислого калия, перегоняют, промывают газобразный аммиак концентрированным раствором едкого натра (1 : 1) и насыщают при охлаждении льдом «судебнохимическую» дистиллированную воду.

Для очистки от мышьяка, что особенно важно, Локман (Lockman)<sup>1</sup> предлагает пользоваться гидроокисью железа. Смешивают равные объемы 2 1/2% раствора аммиака и 22 1/2% раствора железных квасцов, взбалтывают, осаждают и осадок промывают холодной водой. Полученную гидроокись железа сильно и долго взбалтывают с исследуемым аммиаком и спустя час профильтровывают.

Сернистый аммоний  $[(NH_4)_2S]$  и сульфогидрат аммония  $(NH_4HS)$  готовят насыщением «судебнохимического» раствора аммиака очищенным сероводородом.

Гидроокись натрия, едкий натр (гидроокись калия). Примеси, имеющие судебнохимическое значение,—мышьяк, другие металлы и хлориды.

<sup>1</sup> Zschr. f. angew. Chemie, 35, 357 (1922).

10 г пр  
жен полу  
«судебнох  
тывают на  
насыщают  
должно б  
помутнен

Почти  
хлоридов  
ной кисло  
их (см., н  
товляют а  
спирте и

Углек  
и аммон

Для сл  
серной ки  
рида. При  
реакцией  
воды, исп  
при кисл

Хлори  
нии 10 г  
рованной  
и испыты

Соли  
и хлорид  
железа, н  
товления

Особн  
лого кал  
количест  
нических

Прежд  
кислоту (

рации—в

Загряз

При сл

но разла

соляной

ванием и

<sup>1</sup> Испы

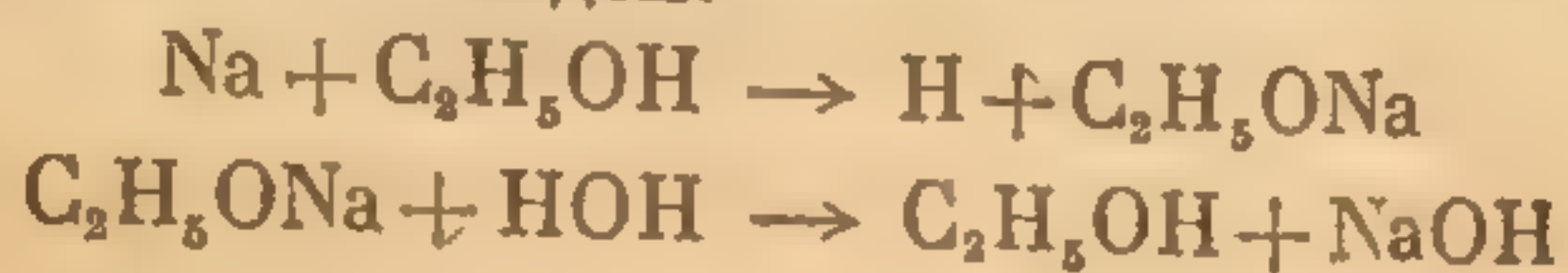
лых и азот

$AsCl_3$ ).



10 г препарата растворяют в 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (должен получиться прозрачный раствор), подкисляют разведенной «судебнохимической» серной кислотой. Одну часть раствора испытывают на мышьяк (проба Зангер-Блека, аппарат Марша), другую насыщают сероводородом, закупоривают и оставляют на сутки: не помутнения не должно быть и при подщелачивании аммиаком.

Почти нельзя найти едкой щелочи (NaOH и KOH), не содержащей хлоридов (испытание азотнокислым серебром по подкислении азотной кислотой). Поэтому, когда нужна едкая щелочь, не содержащая хлоридов (см., например, реакции гидрата хлорала и хлороформа), приготавливают алкоголь раствором металлического натрия в этиловом спирте и разлагают его водой:



#### СОЛИ

Углекислый натрий, калий и аммоний, азотнокислый натрий и аммоний. Важна примесь мышьяка и других металлов.

Для специального испытания 10 г соли нагревают с разведенной серной кислотой до начала выделения тяжелых паров серного ангидрида. При солях азотной кислоты убеждаются в полном ее удалении реакцией с дифениламином. Далее разбавляют десятью частями воды, испытывают на мышьяк и другие металлы, как это описано при кислотах.

**Хлористый натрий и аммоний.** При хлористом натрии и аммонии 10 г соли растворяют в возможно меньшем количестве дистиллированной воды, подкисляют соляной кислотой (без нагревания)<sup>1</sup> и испытывают, как это описано при кислотах.

Соли очищают многократной перекристаллизацией. При нитратах и хлоридах для очистки от мышьяка можно применять гидроокись железа, как это описано при очистке хлористого натрия для приготовления «судебнохимически» чистой соляной кислоты.

Особняком стоит чрезвычайно важное испытание **хлорноватокислого калия** (бертолетовой соли), идущего в сравнительно больших количествах при токсикологическом анализе для разрушения органических веществ.

Прежде всего при разложении KClO<sub>3</sub> нельзя употреблять *серную кислоту* (разложение выделяющейся HClO<sub>3</sub>, при достаточной концентрации — взрыв!).

Загрязнениями могут быть мышьяк, свинец, цинк и барий.

При специальном испытании 20 г соли растворяют в воде, медленно разлагают при нагревании на водяной бане «судебнохимической» соляной кислотой, разбавляют водой, удаляют хлор слабым нагреванием и большую часть испытывают на мышьяк и тяжелые металлы,

<sup>1</sup> Испытание хлоридов, связанное с нагреванием (см. испытание углекислых и азотнокислых солей), повлекло бы к удалению мышьяка (в виде летучего AsCl<sub>3</sub>).



как это описано при кислотах. Другую часть нагревают с разведенной серной кислотой и оставляют: муть или осадок—барий.

Для очистки соль многократно перекристаллизовывают. Очистка может быть произведена гидроокисью железа, как это описано при хлористом натрии.

### МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦИНК

Обыкновенный «химически чистый» цинк всегда содержит мышьяк, обнаруживаемый «судебнохимическими» методами.

Испытание производится с 20 г цинка в аппарате Марша в течение двух часов (см. открытие мышьяка). В качестве предварительного испытания производится проба Зангер-Блека (см. Кислоты) с 2—5 г цинка в течение двух часов.

Для «судебнохимических исследований» необходимо приобретать цинк, свободный от мышьяка.

Очистка в лабораторных условиях представляет значительные трудности <sup>1, 2, 3</sup>.

### ПЛАН ИССЛЕДОВАНИЯ

План исследования прежде всего вытекает из тех вопросов, какие задает химику-эксперту соответствующий орган власти, препровождавая объект. Эти вопросы определяют, чем будет данное исследование: 1) открытием «ядовитых» и «вредных» веществ при различного рода отравлениях: криминальных, санитарных, профессиональных, для нахождения причины смерти или повреждения здоровья, а также для предупреждения возможности их (токсикологический анализ); 2) открытием фальсификации, подделки тех или других предметов: пищевых, вкусовых, предметов домашнего обихода, документов и пр.; 3) определением идентичности тех или других объектов: лекарственных средств, косметических товаров, чернил и пр.

Далее, в каждом из типов исследования план диктуется всеми данными препроводительных документов и предварительными испытаниями.

Последние, включая сюда простое наблюдение, определение характера объекта, часто дают руководящую нить, определяют детали направления исследования, например, в случае простого однородного вещества, в виде порошка, быть может, сведут дело к простому качественному минеральному анализу.

<sup>1</sup> J. Gadamer (Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2. Aufl., 694, 1924) приводит методы очистки. М. К. Фокин, Очистка цинка от мышьяка, Лабор. практика, 12, № 7, стр. 42, 1937.

<sup>2</sup> Неоднократно предлагалось вместо цинка брать металлический алюминий вследствие отсутствия в нем мышьяка. При этом необходима активизация алюминия купированием (см. купирование цинка при применении его в аппарате Марша). Активизация при помощи солей ртути недопустима: ведет к понижению выделения  $AsH_3$ , при реакции на мышьяк.

Луи Майран [Journ. Amer. Pharm. Assoc., 20, 631 (1931), Chem. Zbl., 1932, II, 95] рекомендует алюминий и соляную кислоту с добавлением  $SnCl_2$ , применяя порошок алюминия, 5% соляную кислоту и 1,6 см<sup>3</sup> (на 100 см<sup>3</sup>) раствора  $SnCl_2$  (40 ч.  $SnCl_2$ , 60 ч. концентрированной соляной кислоты).

<sup>3</sup> Описание очистки цинка в лаборатории: А. В. Николаев, Руководство к анализу фуража, отравленного ОВ, стр. 119, 1939.



## ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Токсикологический анализ является наиболее частой, столь обычной работой судебного химика, что самую судебную химию часто отождествляют с *открытием «ядов»*, с *токсикологическим анализом*. Объекты его отличаются своим разнообразием: части внутренних органов, рвотные извержения, моча, остатки пищи и напитков с прибавленными «ядами» и сами эти «ядовитые» вещества, пищевые и вкусовые продукты, предметы домашнего обихода, земля, вода, воздух и пыль промышленных предприятий и их окрестностей.

Твердые и жидкие объекты доставляются в соответствующих упаковках: банках, бутылках, коробках и пр. (см. общие правила судебнохимических исследований). Для исследования воздуха самое химическое исследование переносится на территорию предприятий и пр. В некоторых случаях и тут воздух собирается и в лабораторию доставляется в опечатанных особо приспособленных баллонах с измеренным объемом<sup>1</sup>. Отверстие баллона затыкают плотно пригнанной резиновой пробкой с двумя отверстиями с проходящими через них стеклянными трубками, из которых одна оканчивается под пробкой, а снаружи загибается под прямым углом, другая — доходит до дна сосуда, а снаружи изогнута вниз (сифон). На наружные окончания трубок надевают толстостенные каучуковые трубки с винтовыми зажимами. Для наполнения баллона воздухом данного помещения, места и т. д. баллон сначала наполняют водой (часто насыщенным раствором поваренной соли), затем, открыв зажимы, насосывают воду в длинную трубку-сифон и при помощи его вытесняют воду из баллона, наполняя его воздухом<sup>2</sup>. Далее закрывают винтовые зажимы на обеих каучуковых трубках и опечатывают. В лаборатории соединяют длинную трубку с водопроводом<sup>3</sup>, а короткую — с поглотительными приборами, содержащими соответствующие реактивы (например, со склянками Дрекселя и др.), и, открыв винтовые зажимы на каучуковых трубках, регулируя приток воды из

<sup>1</sup> Другие методы забора проб воздуха при санитарно-промышленных исследованиях см. «Ядовитые газы» (стр. 263).

<sup>2</sup> В некоторых случаях для ускорения работы поступают так: баллон наполняют водой, в исследуемом помещении быстро выливают воду через горло баллона, затем горло баллона плотно затыкают вышеописанной пробкой с двумя трубками и зажимы каучуков завинчивают.

<sup>3</sup> Иногда с вышестоящим сосудом, содержащим насыщенный раствор поваренной соли.



водопровода, медленно (можно считать пузырьки) пропускают воздух из баллона через реактивы.

Определяют вес твердых и жидких объектов каждой упаковки, для чего сначала взвешивают их вместе с упаковками. Далее содержимое временно перемещают в специально вымытые перед анализом фарфоровые чашки, измерительные цилиндры и пр. Затем упаковку (тару) снова взвешивают и вычисляют чистый вес объектов.

После этого производят предварительные испытания.

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Приходится всегда иметь в виду, что предварительные испытания не решают вопроса, а только направляют его решение; поэтому необходимо с *большой осторожностью* относиться к трате на них объектов (на все испытание не более  $\frac{1}{20}$  части каждого объекта), и, где это возможно, весьма желательно, чтобы испытания не сопровождались тратой объекта, а заключались лишь во временной утилизации его и даже только в наблюдении.

1. Прежде всего устанавливают *характер объекта, его консистенцию, морфологический состав*, например, при внутренностях отмечается, части каких органов в нем заключаются.

2. Устанавливают, консервированы ли объекты. Консервирование внутренностей часто производится винным спиртом. Это важно установить потому, что некоторые дальнейшие манипуляции, например, разрушение органических веществ хлором, потребуют удаления спирта.

В протоколах вскрытия и других препроводительных документах консервирование обыкновенно отмечается, но иногда это и упускается.

Были недопустимые, по существу дела, попытки консервировать формалином, уничтожающим многие «яды», как, например, аммиак, синильную кислоту и пр., затрудняющим открытие метилового спирта и, наконец, могущим быть «ядом». Резкий запах формальдегида (вместе с последующими реакциями) укажет на такое «преступное» консервирование; об этом следует составить особый акт или во всяком случае указать в акте исследования на это и на истекающие из этого возможности.

3. Определяют *запах* объекта. Часто он дает руководящие указания, например, «горькоминдальный» запах при синильной кислоте (и простой цианистой соли вследствие гидролиза), нитробензоле, бензойном альдегиде; запах винного спирта, особенно денатурированного (пиридиновых оснований), сивушного масла, карболовой кислоты и пр. Резкий запах нитробензола обыкновенно и дает повод к отысканию его. Понятно, что пахучие продукты гниения часто маскируют первоначальный запах (иногда прибавление нескольких капель раствора перманганата калия уничтожает запах продуктов гниения).

4. *Цвет* объекта дает обыкновенно ценные указания. При внутренностях, рвотных извержениях, пище и пр. является весьма важ-



ным указанием, равномерно ли окрашен весь объект или окрашены только некоторые места; не исходит ли окрашивание от отдельных частиц, кристаллов и пр. (см. п. 6 о рассмотрении объектов при помощи лупы и микроскопа—стр. 31). Желтое окрашивание характерно для *пикриновой кислоты*, *акрихина* (окраска белковых тел), для *азотной кислоты* («ксантопротеиновая» реакция на белок—кислота сама указывает свое присутствие), *хроматов* и различных «каменноугольных» красок. Зеленое, синее или фиолетовое окрашивание наблюдается при солях *меди*, «каменноугольных» красках и пр. Черное окрашивание (*обугливание*) характерно для содержимого желудка при отравлениях *концентрированной серной кислотой* и для тканей при облитии их ею. Характерны изменения в цвете от кислот на *окрашенных* тканях одежды и пр., которые часто бывают объектом исследования при преступных попытках к вредительству.

Из многочисленных примеров того, как окраска дает соответствующие указания, можно привести один случай, когда нахождение во внутренних путях при окраске в фиолетовый цвет пищеварительных путей (далее реакциями был установлен характер краски) дало для судебно-медицинских органов ясную картину, что найденная ртуть была введена в виде медицинского раствора *сулемы*, окрашенного, как это требуется законом, *каменноугольной краской*.

5. *Реакция исследуемых жидкостей, желудочного содержимого и пр. на лакмус и другие индикаторы* дает иногда ясные указания.

При *неводной жидкости* несколько капель ее *тщательно* взбалтывают с несколькими каплями *дистиллированной воды* (нейтральной реакции на лакмус) и водный раствор испытывают индикаторами. При этом необходимо иметь в виду, что обыкновенные пробирки и пр. при взбалтывании с водой часто отдают ей следы щелочей, сообщая щелочную реакцию. Поэтому должно быть предварительно испытано стекло пробирок, делительных воронок и пр. Желательно употребление в этих случаях пробирок (и другой посуды) *твердого стекла*, не отдающих воде щелочи даже при кипячении.

Лучше реакции производить в фарфоровых чашечках, в которые положены реактивные бумажки: в одну помещаются капли испытуемой жидкости, в другую—дистиллированной воды; спустя некоторое время сравнивают окраску бумажек.

При *густой жидкости*, какой бывает иногда желудочное содержимое, предварительно каплю ее смешивают в фарфоровой чашечке на крышечке от тигля и т. д. с одной-двумя каплями *дистиллированной воды* (нейтральной реакции, см. стр. 18).

*Кислая реакция* на лакмус может обуславливаться наличием свободных кислот, кислых солей сильных кислот и солей тяжелых металлов.

*Кислая реакция желудочного содержимого* уже исключает возможность открытия введенных в организм едких щелочей.

Ткани внутренних органов, как и содержимое желудка, после смерти обыкновенно имеют *кислую реакцию* на лакмус, не вследствие первоначальной кислотности их<sup>1</sup>, а как результат кислотного брожения, вызываемого бактериями. Затем с переменой бактериальной флоры

<sup>1</sup> Соляная кислота *желудочного сока* уже не открывается в трупе.



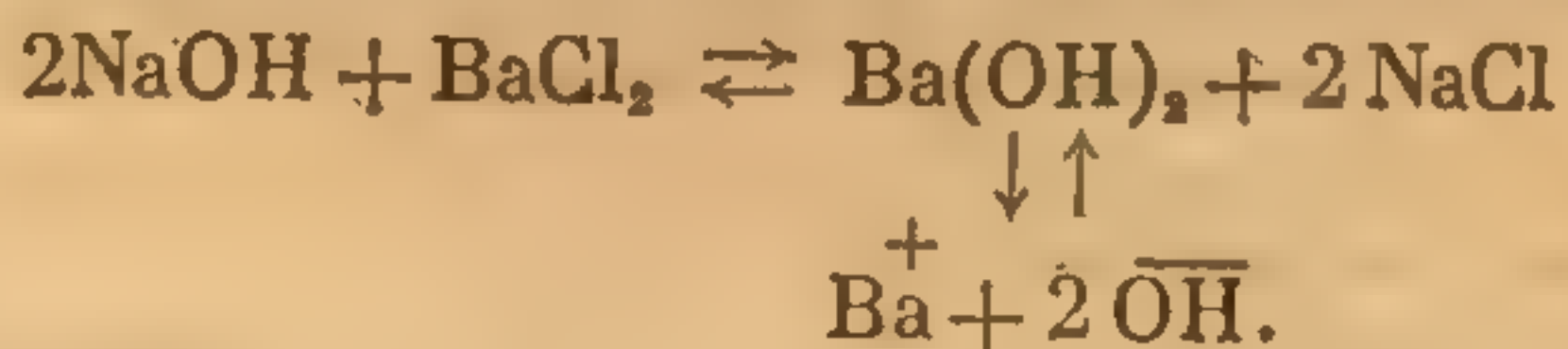
начинается щелочное брожение, развиваются аммиак и сероводород, содержащее желудка приобретает щелочную реакцию на лакмус. При этом часто успевают нейтрализоваться до исследования даже введенные внутрь кислоты, что делает невозможным их открытие.

При *кислой* реакции на лакмус жидкость испытывают на «красное конго» (бумажкой «конго»), тропеолин, диметиламиноазобензол и метилвиолет. В присутствии минеральных кислот при *всех концентрациях*, а органических—при *большой концентрации* их (какая обычно не имеет места при естественном нахождении их в содержимом желудка) наступает посинение «конго», покраснение тропеолина и диметиламиноазобензола и позеленение метилвиолета. Из сказанного явствует, что это не является окончательным доказательством присутствия минеральных кислот, а лишь служит руководящим указанием.

Щелочная реакция на лакмус (наличие значительного количества гидроксильных ионов— $\text{OH}^-$ ) может обуславливаться наличием едких щелочей (например,  $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) и углекислых солей (а также растворимых силикатов, как  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , которые аналогичны карбонатам), дающих ионы  $\text{OH}^-$  вследствие гидролиза, например,



Для отличия *едких* щелочей от углекислых (и растворимых кремнекислых) солей несколько капель испытуемой жидкости смешивают в пробирке (из которой вода не извлекает щелочи, твердого стекла) с одной-двумя каплями алкогольного раствора фенолфталеина (1 : 1 000), затем взбалтывают с избытком хлористого бария: в случае едких щелочей последний не уничтожает розовой (или красной) окраски фенолфталеина, что происходит при углекислых щелочах. В первом случае *гидроксильные ионы сохраняются*:



Во втором—реакция углекислой соли с хлористым барием:



уничтожение растворимой углекислой соли влечет за собой обратный ход ее гидролиза, т. е. уничтожение гидроксильных ионов. Реакция чувствительнее при испытании на лакмус (что важно для открытия следов едкой щелочи в углекислых щелочах, как при превращении едкой щелочи в углекислую при долгом соприкосновении с угольным ангидридом воздуха): несколько капель испытуемой жидкости смешивают в фарфоровой чашечке с избытком хлористого бария, нагревают и каплю отстоянного прозрачного раствора сме-



шивают с каплей раствора хлористого бария (для проверки). При отсутствии помутнения помещают в жидкость красную лакмусовую бумажку и спустя некоторое время сравнивают с лакмусовой бумажкой, помещенной одновременно в дистиллированную воду.

В случае понов гидрата аммония (аммиака)<sup>1</sup> красная лакмусовая бумажка, посиневшая в смеси испытуемой жидкости с избытком хлористого бария, на воздухе принимает первоначальный цвет.

6. Твердые тела, порошки, осадки в жидкостях тщательно осматривают сначала макроскопически, затем при помощи лупы и, наконец, микроскопа (обыкновенно с малыми увеличениями в 60—100 раз).

Неоднократно наблюдались случаи, когда на твердых телах (лепешках, печенье и пр.) находились призматические кристаллы азотнокислого стрихнина, фарфоровидные крупинки белого мышьяка (мышьяковистого ангидрида —  $As_2O_3$ ), зеленые частицы надкрылий шпанских мух и т. д., могущие служить для дальнейших испытаний и в качестве доказательства — *corpus delicti*.

При исследовании желудка последний вместе с содержимым растягивают по большой свежесмытой фарфоровой чашке и при помощи лупы производят подробный осмотр всей внутренней поверхности желудка и его содержимого. При помощи чистого пинцета отбирают кристаллы и другие подозрительные частицы, например, напоминающие крупинки мышьяковистого ангидрида, остатки растений, листьев, семян, грибов и пр., которые затем подвергают химическому или ботанико-фармакогносическому исследованию<sup>2</sup>.



Рис. 1. *Cicuta virosa* с разрезом корневища, на котором видны поперечные полости.

<sup>1</sup> См. предварительное испытание на аммиак и указание на образование аммиака при щелочном брожении (гниении) белковых тел.

<sup>2</sup> Особое внимание обращают на возможность нахождения частиц корневища весьма ядовитого вежа (*Cicuta virosa*), произрастающего во многих местах Советского Союза в болотах и на берегах, с корневищами, напоминающими сельдерей, с рядами поперечных полостей с эфиромасличными клетками (рис. 1 и 2).



Иногда содержимое желудка смывают в конический бокал, отстаивают<sup>1</sup> и исследуют осадок макро- и микроскопически.

При исследовании порошков после обыкновенного микроскопического исследования иногда часть их смешивают с хлороформом, отстаивают в коническом бокале и исследуют отдельно макро- и микроскопически тяжелый осадок (соли «ядовитых» металлов) и легкую, плавающую на поверхности часть (большей частью растительные остатки).

7. Найденные на твердых телах, на стенках желудка и пр. фарфоровидные крупинки, напоминающие белый мышьяк, подвергают



Рис. 2. *Cicuta virosa*. Разрез корневища (видны поперечные полости).

предварительному испытанию: крупинку помещают в тугоплавкую тоненькую, оттянутую с одного конца и запаянную трубочку. Над крупинкой помещают тоненький кусочек угля и осторожно накалывают сначала уголь, а затем и исследуемую крупинку, вращая трубочку. При белом мышьяке в холодной части трубочки образуется серо-черное блестящее кольцо металлического мышьяка. Запаянный конец отрезают, уголь удаляют и осторожно нагревают, начиная с отрезанного конца. При этом кольцо перегоняется к свободному концу трубочки, давая белый налет мышьяковистого ангидрида, образующегося вследствие окисления. Налет рассматривают

<sup>1</sup> Для взятия осадка жидкость наливают в конический бокал и отстаивают или в соответствующей пробирке подвергают центрифугированию, затем пипеткой берут осадок.

под микр  
скопическ

8. Для  
желудка  
закрытую  
прикрепл  
смочена  
Колбу по  
и оставля  
ной» бум  
При заме  
зующегос  
воздуха<sup>3</sup>.

Побур  
и сероводо  
всегда во  
бумажки  
обладающ  
альдегидо  
доказать  
бесцветны.

9. Для  
часть исс  
бочку, сл  
бирки зат  
плена бум  
травальн  
гваяковой  
снова сма  
(1 : 2 000)  
объекта  
Синее или  
лоте (чув  
и аммиак

<sup>1</sup> Убеж  
серебра; за

<sup>2</sup> В ру  
в действите  
происходит  
ская лабор  
быть от Н.

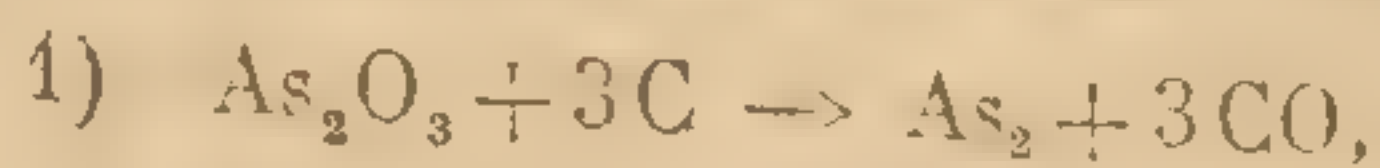
<sup>3</sup> При  
ние, образс

<sup>4</sup> Мене  
пробе Шер

<sup>3</sup> Судебна



под микроскопом с малым увеличением: видны блестящие микроскопические октаэдры, характерные для  $As_2O_3$  (см. стр. 134).



8. Для предварительных испытаний на *желтый фосфор* часть желудка с его содержимым помещают в эрленмейеровскую колбочку, закрытую пробкой с узким прорезом. К нижней поверхности пробки прикрепляют две полоски фильтровальной бумаги, из которых одна смочена азотнокислым серебром, другая — уксуснокислым свинцом. Колбу помещают на слабо нагретую водяную баню (около  $40^\circ$ ) и оставляют на 2½ часа (проба Шерера). Побурение одной «серебряной» бумажки<sup>1-2</sup> указывает на присутствие желтого фосфора. При заметном количестве его может ощущаться запах *озона*, образующегося вследствие окисления желтого фосфора кислородом воздуха<sup>3</sup>.

Побурение *обеих* бумажек может быть при наличии фосфора и *сероводорода*, а также при *одном последнем*, находящемся почти всегда вследствие гниения. Далее почернение одной «серебряной» бумажки может обуславливаться и другими летучими веществами, обладающими восстановительной способностью, например, формальдегидом<sup>4</sup>. Следовательно, эта предварительная проба может доказать только *отсутствие* фосфора (когда обе бумажки остаются *бесцветными*).

9. Для предварительного испытания на *синильную кислоту* часть исследуемого материала помещают в эрленмейеровскую колбочку, слабо подкисляют виннокаменной кислотой, отверстие пробки затыкают пробкой, к нижней поверхности которой прикреплена бумажка Шенбейна. Она готовится смачиванием фильтровальной бумаги свежеприготовленной алкогольной настойкой гваяковой смолы (1 : 10). Бумагу высушивают, а при употреблении снова смачивают разведенным раствором медного купороса —  $CuSO_4$  (1 : 2 000). В случае, если при стоянии бумажка Шенбейна от паров объекта не меняется в цвете, синильная кислота отсутствует. *Синее или синеватое* окрашивание может быть при синильной кислоте (чувствительность до 0,004 мг в 1 л), *окисляющих* веществах и аммиаке (образование  $CuSO_4 \cdot 5NH_3$ ).

<sup>1</sup> Убеждаются, что сама бумага не вызывает почернения азотнокислого серебра; защищают от действия света.

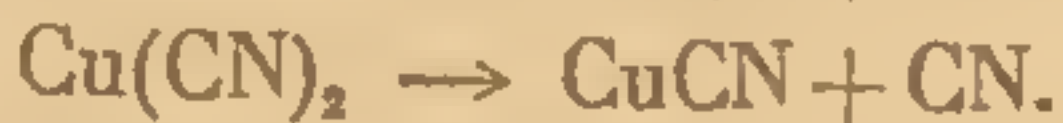
<sup>2</sup> В руководствах указывается на восстановление металлического серебра, в действительности же при действии *паров* фосфора на раствор нитрата серебра происходит образование коричневого фосфида серебра ( $Ag_3P$ ) (Хализова, Заводская лаборатория, 8, 940). Восстановление металлического серебра могло бы быть от  $H_3PO_3$ .

<sup>3</sup> При еще большем количестве желтого фосфора наблюдается иногда дымление, образование паров кислот фосфора.

<sup>4</sup> Менее ядовитый полуторасернистый фосфор  $P_2S_3$  также вызывает при пробе Шерера побурение бумажки, смоченной азотнокислым серебром.



Сущность реакции при HCN состоит в образовании *активного кислорода* (озона?)



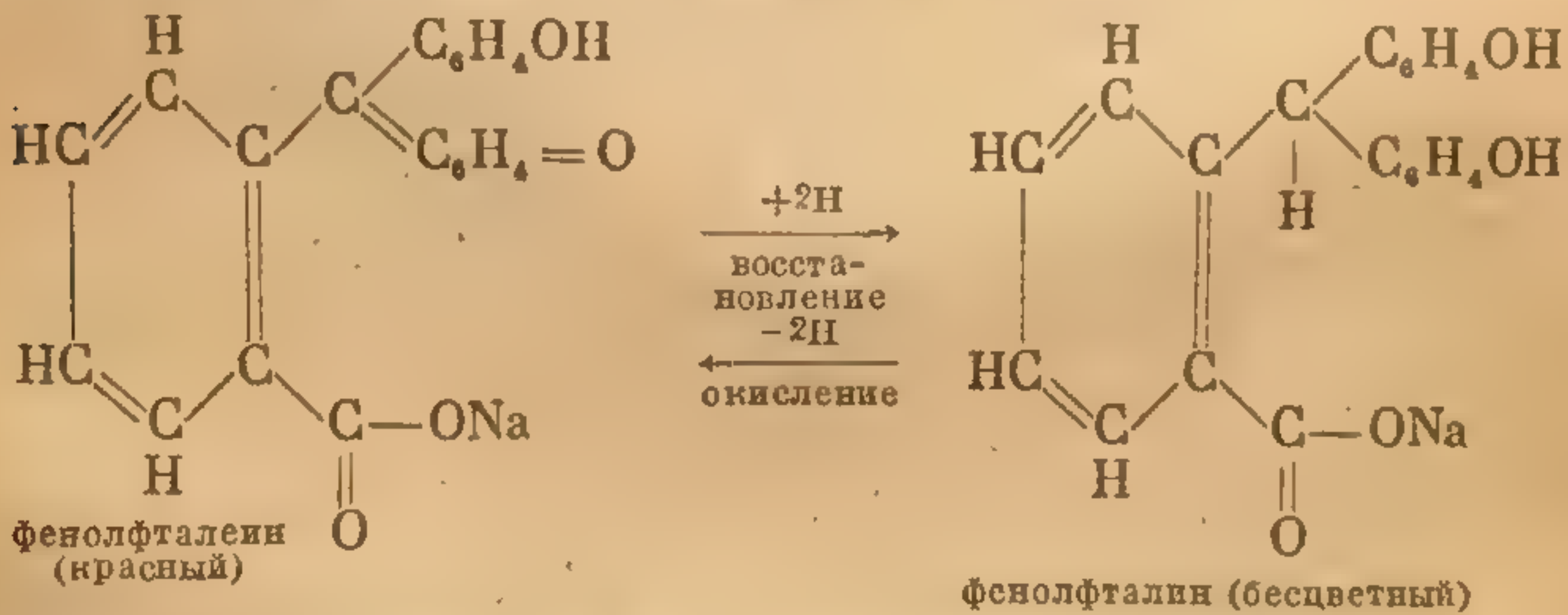
Образование *активного* кислорода, или озона ( $O + \bar{O}_2 \rightleftharpoons O_3$ ), может быть и вследствие других причин, например, окисления скипидара и других эфирных масел. Поэтому реакция Шенбейна имеет безусловное значение только при *отрицательном* результате, указывая на *отсутствие* синильной кислоты.

Проба Шенбейна аналогична пробе с фенолфталином (восстановленным фенофталейном), основанная на обратном окислении его в присутствии щелочи в фенолфталейн. Обладая большой чувствительностью (1 : 500 000), она также может служить доказательством отсутствия синильной кислоты.

Для приготовления *фенолфталина* щелочный разведенный раствор фенолфталеина нагревают с *цинковой* пылью до обесцвечивания. Полученным раствором смачивают полоски фильтровальной бумаги, высушивают и снова смачивают разведенным раствором медного купороса— $\text{CuSO}_4$  (1 : 2 000).

При окислении бумажка принимает яркочерный цвет.

Ход реакций можно представить так:



Подобной же реакцией является реакция с бензидином и солью меди (бумажки смачивают растворами солей бензидина и меди). [Sievert und Hermsoley (Zschr. für angew. Chem., 34, 3 (1921). А. Степанов, Аналитический химический качественный анализ, XII издание, 1945.]

10. Для испытания на желтую ( $K_2FeCu$ ) и красную кровяную соль ( $K_3FeCu$ )<sup>1</sup> несколько капель желудочного содержимого размазывают по фарфоровой чашке, подкисляют и пробуют хлорным

<sup>1</sup> Калиевые и натриевые соли железистосинеродистой ( $\text{H}_4\text{FeS}_2\text{O}_8$ ) и железосинеродистой ( $\text{H}_3\text{FeS}_2\text{O}_8$ ) кислот (желтая и красная кровяная соль), не разлагаясь в организме, для него неядовиты, но при перегонке с разведенными кислотами (даже с виннокаменной) дают синильную кислоту и тем могут ввести в заблуждение.

железом  
Посинени  
 $\text{Fe}_4[\text{FeCu}]$   
ние от Fe  
присутств  
11. Д.

дочное с  
фарфоров  
с иодом  
12. Д.

или рвот  
щелочи) и  
бочки за  
креплены  
кусусноки  
указывае  
при свеж  
аммиак и  
пившего  
(брожени  
бесцветно

Эта пр  
ным осно

Необх  
может обр  
KOH, CaO  
как щел

Иногда  
может быть  
результат  
нений наз

При п  
желудка,  
жеочищен  
лями или  
содержани  
мывают в  
нагревают  
возгонке  
ское наблюд  
рида (см.

1 Свобода  
белками и  
открытие с  
окрашены в

2 Для  
начальный  
линейной сол

3 *Reins*



железом ( $\text{FeCl}_3$ ), а затем сернокислой закисью железа ( $\text{FeSO}_4$ ). Посинение от хлорного железа (образование берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{FeCy}_6]_3$ ) укажет на присутствие желтой кровяной соли; посинение от  $\text{FeSO}_4$  (образование турбулевой сини— $\text{Fe}_3[\text{FeCy}_6]_2$ )—на присутствие красной кровяной соли.

11. Для испытания в случае надобности на свободный под<sup>1</sup> желудочное содержимое или рвотные извержения размазываются по фарфоровой чашке и смачиваются крахмальным клеестером, дающим с иодом синее окрашивание.

12. Для испытания на аммиак часть желудочного содержимого или рвотных извержений (при щелочной реакции их, наличии едкой щелочи) помещают в Эрленмейеровскую колбочку; отверстие колбочки затыкают пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены красная лакмусовая бумажка и бумажка, смоченная уксуснокислым свинцом. Посинение красной лакмусовой бумаги указывает на присутствие аммиака<sup>2</sup>. Реакция имеет значение только при свежих внутренностях, где нет щелочного брожения, дающего аммиак и сероводород. Поэтому при наличии только аммиака, поступившего в организм извне, а не образовавшегося вследствие гниения (брожения) белков, вторая «свинцовая» бумажка будет оставаться бесцветной (отсутствие сероводорода).

Эта предварительная проба является в то же время единственным основным испытанием на введенный в организм аммиак.

Необходимо иметь в виду, что и в свежих внутренностях аммиак может образоваться при наличии едких щелочей [например,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ], а также цианистого калия (натрия), реагирующего как щелочь вследствие гидролиза ( $\text{KCN} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{HCN}$ ).

Иногда производят пробу Рейнша<sup>3</sup> на мышьяк и ртуть, которая может быть только предварительным испытанием: ее отрицательный результат не может служить доказательством отсутствия соединений названных элементов.

При испытании на мышьяк жидкость, например, содержимое желудка, смешивают с концентрированной соляной кислотой и свежееочищенными (при помощи наждачной бумаги) медными спиралями или кусочками листовой меди и нагревают: при достаточном содержании мышьяка медь покрывается серым налетом. Медь промывают водой, затем спиртом и эфиром. По испарении эфира медь нагревают в узкой пробирке: получается серый налет, а при его возгонке белое кольцо, состоящее, как обнаруживает микроскопическое наблюдение, из тетраэдров и октаэдров мышьяковистого ангидрида (см. стр. 134).

<sup>1</sup> Свободный иод при отравлениях им обыкновенно быстро поглощается белками и щелочами и уже не открывается как таковой. Более надежным бывает открытие свободного иода в свежих рвотных извержениях, которые иногда окрашены в синий цвет вследствие присутствия в желудке крахмалистых веществ.

<sup>2</sup> Для проверки посиневшую бумажку оставляют на воздухе, причем первоначальный красный цвет восстанавливается вследствие разложения синей аммонийной соли лакмусовой кислоты с образованием свободной (красной) кислоты.

<sup>3</sup> Reinsch, Zschr. f. anal. Chemie, Bd. 5, S. 202 (1866).



При испытании на ртуть индикатор (если нужно, вместе с кусочками ткани) смешивают с избытком концентрированной соляной кислоты, помещают медные спирали и оставляют на сутки. Затем спирали промывают водой, потом спиртом и эфиром. Далее спирали помещают в узкую пробирку с кристаллом пода и осторожно нагревают и накачивают на микрогретеле, вращая трубочку: получается красное кольцо подной ртути (см. стр. 154)<sup>1</sup>.

При больших количествах соединения ртуты, особенно при исследовании растворов, наносят каплю жидкости на свежеччищенную медную или латунную пластинку (например, на чашку весов): может получиться серое пятно, которое при ничтожном растирании становится серебристо блестящим (амальгама меди). При меньших количествах ртути такое испытание требует осторожности: при окислении латунной пластинки на воздухе медь окисляется, а при смазывании кислотой жидкостью окисл медь растворяется, оставляя металлическое слабо блестящее олово, могущее имитировать при неопытности аналитика следы ртути<sup>2</sup>.

#### ОСНОВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЕГО ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ

Токсикология указывает на чрезвычайно большое число веществ, могущих быть ядами. С расширением синтеза органических веществ и их распространением число их все увеличивается. Но многие из этих веществ еще совершенно недоступны широким слоям населения, мало или совершенно им не известны. Поэтому из числа всех «ядов» исследование производится лишь на те, которые в настоящее время фигурируют в качестве ядов, находятся в окружающей нас обстановке<sup>3</sup>. Число этих ядов увеличивается на наших глазах. Так, например, сделались «ядами» и потребовали их открытия только в конце XIX, в начале XX столетия метиловый спирт<sup>4</sup> и формальдегид.

В последнее время приобрели значение ядов: тетраэтилсвинец («ТЭС»), этиленгликоль («антифриз») — хлористый этилен; стали частой причиной «бытовых» отравлений нитриты, фториды, дульцины<sup>5</sup>.

Особенно быстро расширяется круг отыскиваемых профессиональных ядов.

Из всего сказанного вытекает, что в заключении акта исследо-

<sup>1</sup> Проба Рейнша на ртуть приводится в нашем видоизменении.

<sup>2</sup> Такие случаи смешения были в практической жизни при испытании на ртуть желудочного содержимого.

<sup>3</sup> Министерством здравоохранения РСФСР временно установлены обязательные испытания на следующие вещества (как минимум исследования): синильная кислота, хлороформ, гидрат хлораля, фенолы, формальдегид, метиловые и этиловые спирты, мышьяк, сурьма, ртуть, медь и цинк, а также на алкалоиды: стрихнин, брассин, вератрин, атропин, кокаин и морфин.

<sup>4</sup> Метиловый спирт, известный сначала XIX столетия, до начала XX века в фармакологии не считался «ядовитым». Случаи отравлений заставили изменить этот взгляд. Формальдегид лишь с этого времени получил широкое применение.

<sup>5</sup> Наблюдались случаи отравления им детей (данные Московской областной судебно-медицинской экспертизы).

вания  
давая т  
довани

Ина  
женные  
которы  
сантони

В ба  
лирова  
нищевы

На  
и «сил

I гр  
паром  
количес  
относит

II гр  
ведено

главным

тяжелы

чении о

явления

нически

ний, нап

мяют ос

мой соли

III гр

еодой. Та

ное испи

кислот (

IV гр

этиловы

пример,

алкалоид

ставляет

обыкновен

спиртом

V гру

ный хлор

происход

кровью,

изводится

с послед

глотением

и из сам

и все др

в соответ



вания всегда следует перечислять, чего не найдено и что найдено, давая тем самым судить, какой круг «ядов» вошел в данное исследование.

Иногда запросы органов власти, обстоятельства дела и приложенные акты указывают на необходимость отыскивать те вещества, которые не входят в круг повседневных исследований, например, сантонин, похимбин и т. д.

В большинстве случаев искомое вещество — «яд» — приходится изолировать из большого количества других веществ: внутренних, пищевых продуктов, воздуха и т. д.

На методах изолирования основывается деление «ядовитых» и «сильнодействующих» веществ в судебнохимическом анализе.

*I группа.* Вещества, изолируемые путем перегонки с водяным паром подкисленного объекта. Этот метод обнимает значительное количество органических веществ; из минеральных веществ сюда относится желтый фосфор.

*II группа.* Вещества, изолирование которых может быть произведено путем разрушения содержащих их органических веществ, главным образом белковых тел, которые образуют с ними (солями тяжелых металлов, мышьяком) комплексные соединения. При изучении общего минерального анализа мы встречаемся с такими явлениями: металлы III группы не осаждаются в присутствии органических веществ, преимущественно полигидроксильных соединений, например, крахмала, клетчатки (даже остатки фильтра затрудняют осаждение); железо не открывается в желтой и красной кровяной соли без их разрушения.

*III группа.* К ней относятся вещества, извлекаемые из объекта водой. Таковы свободные кислоты, едкие щелочи (см. предварительное испытание на них) и щелочные соли некоторых «ядовитых» кислот (например, хлорноватой кислоты — бертолетова соль,  $\text{KClO}_3$ ).

*IV группа.* Вещества, извлекаемые из объекта подкисленным этиловым спиртом. При этом изолируются «ядовитые» кислоты (например, пикриновая, кантаридин) и вещества основного характера — алкалоиды, соли которых растворимы в спирте. Способ этот представляет большие удобства, так как белковые вещества, из которых обыкновенно приходится изолировать, свертываются и осаждаются спиртом тем больше, чем выше концентрация последнего.

*V группа.* Газообразные вещества, как окись углерода, свободный хлор, сернистый ангидрид и т. д. Открытие этих веществ иногда происходит без изолирования (например, окись углерода фиксируется кровью, с которой и манипулируют), или изолирование производится путем вытеснения их из объекта воздухом и другими газами с последующим поглощением соответствующими реактивами. На поглощении реактивами основано изолирование газообразных «ядов» и из самого воздуха. В воздухе в виде паров и пыли могут быть и все другие жидкие и твердые вещества, но они<sup>1</sup> рассматриваются в соответствующих местах предыдущих групп.

<sup>1</sup> А равно и их газообразные продукты, например, мышьяковистый водород.



Обыкновенно вещества последней группы отыскиваются при соответствующих запросах органов власти или при указаниях на необходимость этого исследования в предварительных сведениях, в протоколах вскрытия и других актах.

Таким образом, изолирование «ядов» чаще всего сводится:

- 1) к перегонке объекта с водяным паром;
- 2) к разрушению органических веществ;
- 3) к извлечению водой;
- 4) к извлечению подкисленным алкоголем.

ч  
н  
н  
б  
л  
в  
о

п  
л  
к  
ис  
д  
у  
з  
п  
н  
ст  
на

лич  
тру  
ват  
ния

из  
мож  
ван  
мас  
к р  
при  
в по

ВЫХ



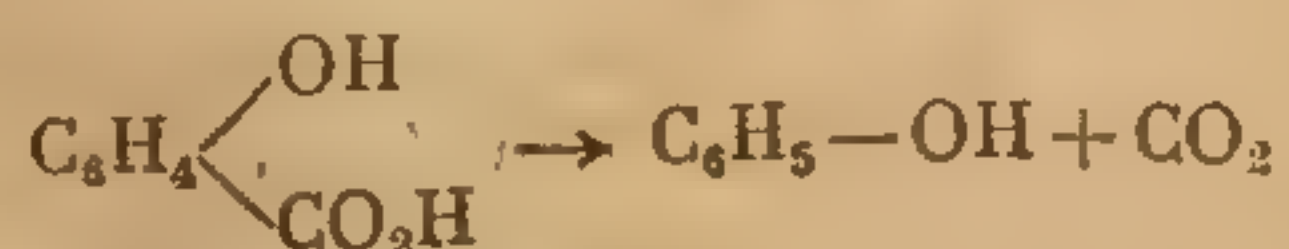
## ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Преимущества изолирования этим путем заключаются в том, что при перегонке с водяным паром понижается температура кипения изолируемого вещества. Вещество кипит, когда упругость его паров будет равна давлению атмосферы (точнее, превысит его на бесконечно малую величину): при перегонке с водяным паром давление атмосферы = давлению паров воды + паров изолируемого вещества. Далее улетучивание вещества с водяным паром часто обуславливается растворением его в парах воды.

Исследуемый объект (твердые вещества, внутренности и пр. предварительно измельчают, изрезают и смешивают с дистиллированной водой до густоты кашицы) помещают в круглодонную колбу соответствующего размера, отверстие которой затыкают *новой корковой* пробкой с двумя отверстиями. Через одно проходит длинная трубка почти до дна колбы, снаружи согнутая под прямым углом для соединения при помощи каучуковой трубки с парообразователем<sup>1</sup> («стык в стык», без прохождения пара по каучуку; это правило должно соблюдаться далее при всех соединениях стеклянных трубок каучуком). Через другое отверстие пробки проходит стеклянная трубка, оканчивающаяся под пробкой, идущая вверх на 4—5 см, загнутая затем вниз в виде буквы П и соединенная с рас-

<sup>1</sup> Парообразователем может быть или специальный цилиндрический металлический сосуд, или стеклянная колба, закрытая *корковой* пробкой с двумя трубками: короткой—для отвода пара и длинной, доходящей до дна парообразователя и поднимающейся вверх, например, на 1 м (для уравнивания давления).

Пропускание готового пара вместо образования его в самой колбе с объектом из прибавленной воды важно потому, что при *пропускании пара* колбу с объектом можно нагревать на водяной бане (чтобы пары не сгущались), тогда как образование пара в самой колбе требовало бы нагревания на голом огне или на масляной бане (во всяком случае при температуре выше 100°). Это могло бы вести к разложению веществ на стенках колбы выше уровня воды. Так, в одном случае при перегонке на голом огне объекта, содержащего салициловую кислоту, в перегонке была найдена карболовая кислота:



Существуют указания на возможность образования при подгорании белковых веществ следов синильной кислоты.



ширением внутренней трубки исходящего холодильника при помощи корковой пробки (везде новые пробки).

Для большего охлаждения, вследствие увеличения охлаждающей поверхности, целесообразно применение шариковых холодильников или холодильников, внутренние трубки которых покрыты рядами вдавлений внутрь, как это делается на одном из видов *дефлегматоров* («французские дефлегматоры»). Нижний конец холодильника опускается в приемник, маленькую эрленмейеровскую колбочку или скляночку. Целесообразно вставлять нижний конец холодильника при помощи корковой пробки почти до дна колбочки, снабженной отводящей трубочкой, конец которой опущен во вторую

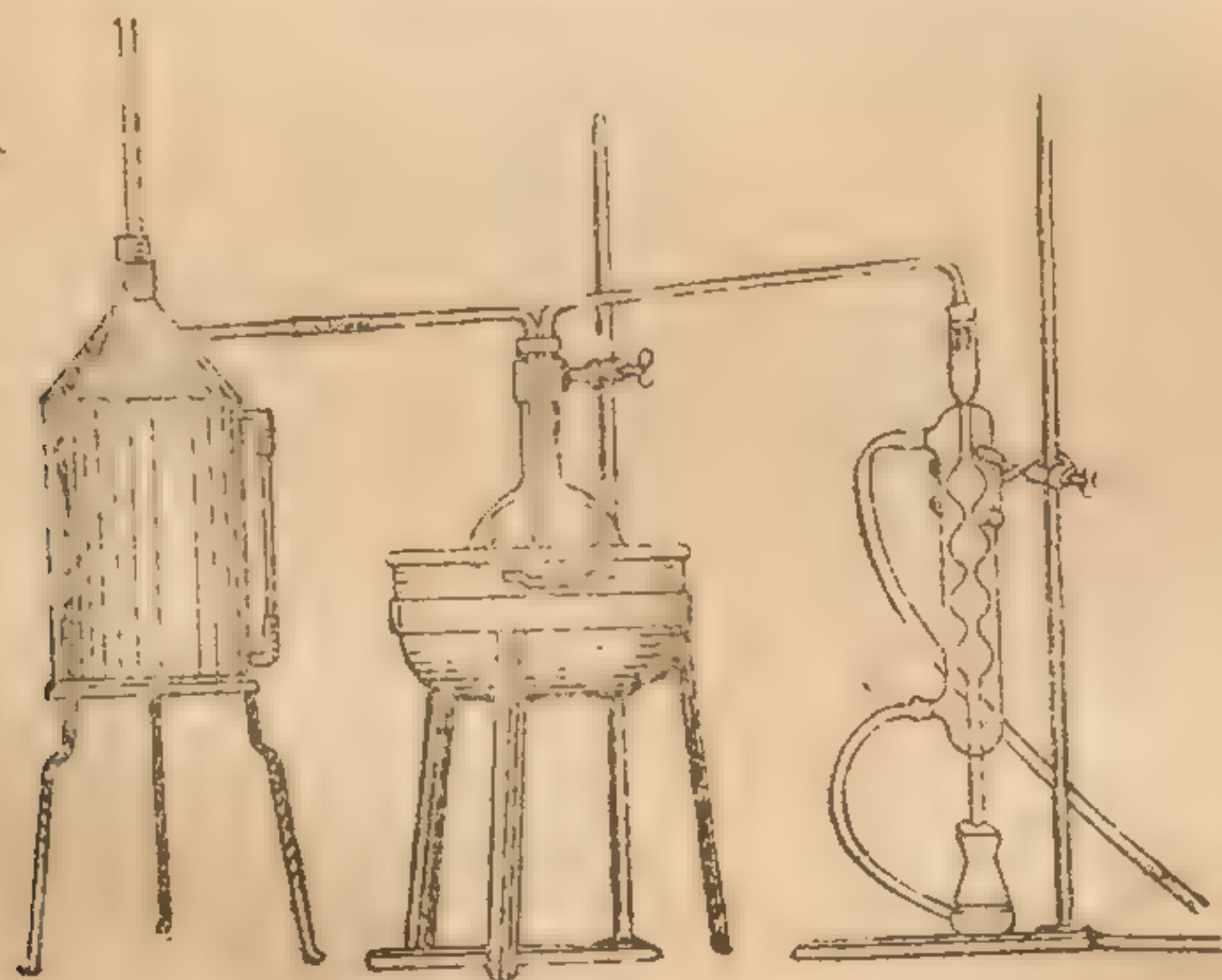
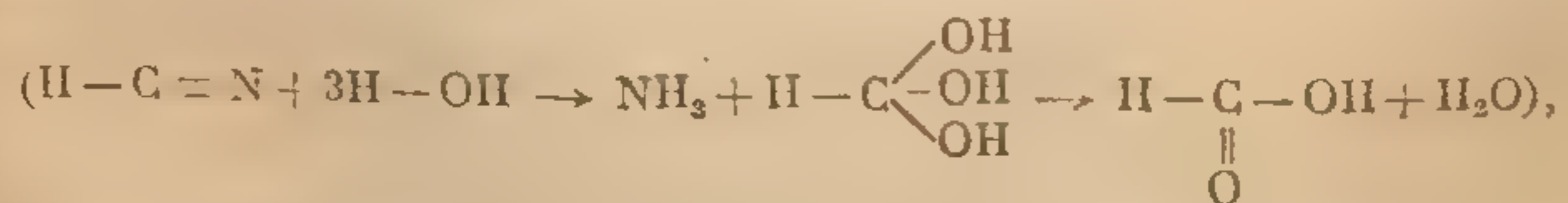


Рис. 3. Перегонка с водяным паром.

колбочку или пробирку с небольшим количеством воды, запирающей отверстие трубочки. В качестве приемника удобны и колбочки Фольгарда с боковой отводящей трубочкой.

Когда колба с объектом поставлена в *холодную* водяную баню и части прибора соединены, объект слабо подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой.

Последние выбраны как кислоты слабые сравнительно с минеральными кислотами во избежание возможности гидролиза таких тел, как синильная кислота



сернокислые эфиры фенолов, образующиеся в организме вследствие процессов гниения в кишечнике ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H} + \text{HOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{SO}_3\text{H}_2$ ), и т. д.

Заготавливают четыре-пять приемников. Во избежание улетучивания синильной кислоты в первый приемник помещают 2—4 см<sup>3</sup> воды или 5% раствора едкого натра. Когда все готово, нагревают



водяную баню, содержащую колбу с объектом, и пропускают через объект водяной пар<sup>1</sup>.

Изменяя нагревание парообразователя, мы регулируем перегонку. В общем она должна быть медленной.

Когда в приемнике соберется 2—5 см<sup>3</sup> дистиллята (объемы отмечают восковым карандашом непосредственно на приемниках или простым карандашом на полосках бумаги, наклеенных на стекле колбочки, склянки), приемник меняют, собирая в последующие по 25—50 см<sup>3</sup> дистиллята.

Первую порцию 2—5 см<sup>3</sup> испытывают только на синильную кислоту; последующие порции одна за другой испытываются на нее и на все остальные нижеперечисленные вещества.

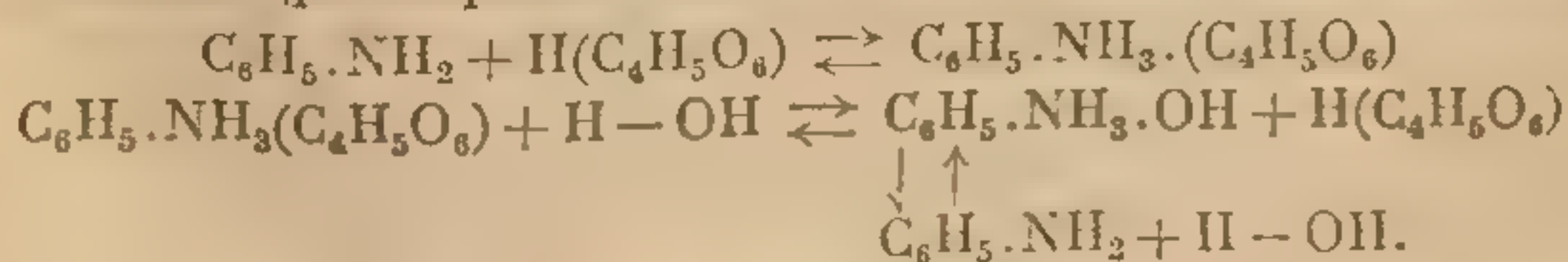
При нахождении какого-либо вещества испытывают на него все дальнейшие полученные порции и даже продолжают перегонку, собирая новые порции до тех пор, пока дистиллят не перестанет давать соответствующих реакций.

Такой прием имеет большое значение для последующего количественного определения, для которого обыкновенно снова приходится делать перегонку; необходимо отогнать все найденное вещество. Дистилляты смешать, измерить и взять среднюю пробу.

Из «ядовитых» веществ в дистиллят переходят:

- 1) синильная кислота,
- 2) нитробензол,
- 3) анилин,
- 4) фенолы,
- 5) бензол,
- 6) хлороформ,
- 7) гидрат хлорала,
- 8) хлористый этилен и трихлорэтилен,
- 9) сероуглерод,
- 10) формальдегид,
- 11) метиловый спирт,
- 12) этиловый спирт,
- 13) амиловый спирт (сивушное масло),
- 14) желтый фосфор,
- 15) следы этиленгликоля (при испытании на последний перегоняют  $\frac{1}{2}$ —1 л жидкости).

Несмотря на наличие кислоты (образование соли) анилин гонится с водяным паром вследствие гидролиза, обусловленного слабо выраженными основными свойствами анилина (растворы свободного анилина имеют нейтральную реакцию):



Анилин улетучивается с водяным паром, вследствие чего гидролиз делается необратимым.

<sup>1</sup> Парообразователь, не соединенный с прибором, нагревают раньше; при начале опыта его присоединяют к прибору.



При гниющих внутренностях перегон из кислого раствора часто имеет *щелочную* реакцию. Образующиеся при гниении *амины* хотя и образуют соли с виннокислотной кислотой, но они подвергаются гидролизу, а свободные амины удаляются с водяным паром.

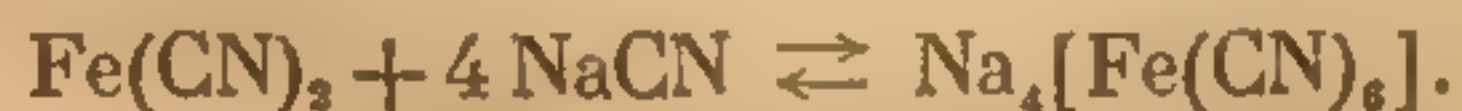
## СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА (ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД)

### Реакции и общий ход открытия

Из реакций на синильную кислоту только образование *лазури* имеет значение судебнохимического доказательства.

К первой порции дестиллята (и к частям от последующих) прибавляют едкого натра<sup>1</sup> до резко щелочной реакции, далее—по одной-четыре капли раствора сернокислой закиси железа ( $\text{FeSO}_4$ ) и такие же количества раствора хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ), тщательно взбалтывают и подкисляют разведенной (10%) соляной кислотой до *слабокислой*<sup>2</sup> реакции на лакмус<sup>3</sup>. В зависимости от количества HCN появляется синий осадок или синее окрашивание, при малых количествах—сине-зеленое и даже зеленое окрашивание<sup>4</sup>; при еще меньших количествах окрашивание и осадок могут появиться спустя 24—48 часов, причем колбочка с *реакционной* смесью ставится на белую бумагу рядом с перегонном без добавления реактивов (для сравнения). Только спустя двое суток окончательно решают вопрос о наличии синильной кислоты.

Ход реакции можно представить так:



Отстоявшаяся и отфильтрованная лазурь может быть запаяна в стеклянную трубочку в качестве вещественного доказательства—*corpus delicti*.

<sup>1</sup> Если в первый приемник ранее не было прибавлено NaOH.

<sup>2</sup> Избыток кислоты замедляет и мешает осаждению берлинской лазури при малых количествах синильной кислоты, как показывают многочисленные наблюдения (ср. Vorlander, «Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft», 46, 181, 1913, а также с действием избытка соляной кислоты на осаждение кремнекислоты из щелочных солей).

<sup>3</sup> По S. Wehrli [Helv. Chim. Acta, 25, 1432 (1924); Chem. Abstract., 37, 4330 (1943)] подкисление производят спустя 5—10 часов, что повышает чувствительность реакции.

<sup>4</sup> Избыток желтой соли окиси железа: желтый+синий=зеленый цвет.

<sup>5</sup> По Кольтгофу [L. t. Analit. Chem., 57, 1 (1918)] чувствительность повышается (определяется 0,02 мг на 10 см), если к 10 см<sup>3</sup> испытуемой жидкости вместо NaOH прибавить 10 капель раствора карбоната и бикарбоната натрия (8 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 8 г  $\text{NaHCO}_3$  на 100 г воды), сильно взболтать, оставить стоять  $\frac{1}{2}$ —1  $\frac{1}{2}$  часа, затем подкислить.



Микрореакция на синильную кислоту (Брунсвик). На предметное стекло, имеющее углубление, помещают каплю перегона; на нижнюю поверхность покровного стекла — каплю 10% раствора нитрата серебра, слегка подкрашенного метиленовой синькой: капля последнего мутнеет при наличии HCN. Под микроскопом видны синие иголки ( $\text{AgCN}$ )<sup>1</sup>, окрашенные синькой<sup>2</sup>.

### Открытие синильной кислоты в присутствии желтой и красной кровяной соли

При перегонке «неядовитых» желтой [ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ] и красной [ $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ] кровяной соли с разведенными кислотами (даже с виннокаменной кислотой) происходит образование синильной кислоты, что может повести к серьезной ошибке. Поэтому, когда предварительные испытания укажут на наличие желтой или красной кровяной соли, производят особое исследование на синильную кислоту.

К испытываемому объекту прибавляют двууглекислый натрий ( $\text{NaHCO}_3$ ) в избытке (для уничтожения кислой реакции), поместив объект в колбу как при перегонке с водяным паром, но соединяют ее не с парообразователем, а с прибором Киппа для получения угольного ангидрида (мрамор + соляная кислота), ставя между прибором и колбой промывную склянку с водой. Трубка холодильника опускается в воду приемника<sup>3</sup> (с 5—10 см<sup>3</sup> воды с добавлением NaOH и  $\text{FeSO}_4$ ). Медленным током угольного ангидрида вытесняют без нагревания синильную кислоту, растворяя ее в воде приемников. Пропускание угольного ангидрида производится очень медленно, в течение нескольких часов. Затем с содержимым производится реакция образования берлинской лазури.

### Количественное определение синильной кислоты

Для количественного определения синильной кислоты известную часть объекта (внутренностей<sup>4</sup> и пр.) подвергают очень медленной перегонке с водяным паром (или в токе угольного ангидрида, где это нужно) до тех пор, пока не отгонится вся синильная кислота (предыдущее качественное испытание, как выше описано, даст указания, на какой порции перегона можно остановиться). В при-

<sup>1</sup> Линч [Analyst., 62, 540 (1937), Chem. Zbl., 1937, II, 2565] указывает, что эта реакция выходит даже тогда, когда реакция образования лазури уже не выходит.

<sup>2</sup> М. Т. Козловский советует при воспроизведении реакции Брунсвика 2—3 см<sup>3</sup> жидкости (желудочного содержимого) для освобождения от сероводорода, продукта гниения, по подкислении смешать с 1 см<sup>3</sup> 1% раствора  $\text{KMnO}_4$  и применять при воспроизведении реакции 1% раствор  $\text{AgNO}_3$  в 50% азотной кислоте (Лабораторная практика, № 12, стр. 28, 1938).

<sup>3</sup> Удобно устроить приемник в виде двух маленьких промывных склянок (например, Дрекслера), соединенных между собой.

<sup>4</sup> Количественное определение синильной кислоты нужно производить всегда, даже в тех случаях, когда резко щелочная реакция при вполне свежих внутренностях говорит за присутствие HCN в виде KCN или NaCN.



емники (два или три, соединенные последовательно наподобие промывных склянок) при *весовом* определении помещается раствор азотнокислого серебра (1 : 20). По окончании перегонки содержимое приемников, помутневшее от  $\text{AgCN}$ , сливается (приемники ополаскиваются дистиллированной водой), подкисляется азотной кислотой, отстаивается, как обычно, фильтруется; осадок промывается, вместе с фильтром прокаливается во взвешенном фарфоровом тигле до постоянного веса и взвешивается (металлическое серебро).

При наличии сероводорода осадок цианистого серебра имеет серый или черный цвет<sup>1</sup> (примесь  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). В этом случае осадок после отфильтровывания (не снимая с фильтра) обрабатывают избытком аммиака (не растворяющим сернистое серебро). Раствор цианистого серебра подкисляют азотной кислотой и с выпавшим осадком цианистого серебра поступают, как выше описано.

При исследовании разлагающихся внутренностей, содержащих сероводород, весовое определение с вышеприведенным дополнением является единственно возможным.

При исследовании свежих внутренностей и других объектов (например, вишневых и горькоминдальных водок и пр.) можно применять и *титрование*. В приемнике помещается определенное количество  $n/10$  раствора  $\text{AgNO}_3$  (при очень малых количествах синильной кислоты, что видно по качественным реакциям, берется  $n/100$  раствор). По окончании перегонки содержимое приемников сливается в измерительную колбу, разбавляется водой до метки, отстаивается, фильтруется через сухой фильтр и определенный объем по добавлении индикатора (железных квасцов) по подкислению азотной кислотой титруется  $n/10$  (или  $n/100$ ) раствором роданистого аммония.

**К о л о р и м е т р и ч е с к о е   о п р е д е л е н и е    $\text{HCN}$  см. стр. 48 и 49.**

#### **Источники отравлений и токсикологическое значение синильной кислоты**

Из цианидов наиболее часто с целью отравления пользуются *цианистым калием* и *натрием*. У нас в дореволюционное время путь получения цианистого калия очень часто начинался от мастеров-серебреников. Далее применение в гальванопластике комплексных цианистых солей серебра, золота и т. д. часто вело к отравлениям; затем цианистый натрий применяется в металлургии. В последние годы для «цианирования» металлов широко применяется цианистый сплав («циан-сплав»), существенной частью которого является цианистый натрий. Применение цианистого натрия (калия) для дезинфекции уже дало случаи отравлений.

В настоящее время цианистый натрий («циан-сплав») помещают на железные противни и ставят в помещение, в котором производят

<sup>1</sup> Восстанавливающие вещества при щелочной реакции дестиллята (см. «Перегонка с водяным паром»), вызывая выделение металлического серебра, делают невозможным такое количественное определение.



дезинфекцию; при этом угольный ангидрид и влага воздуха выделяют HCN.

Применяют также HCN (жидкий), адсорбированный твердыми пористыми телами, как инфузорная земля («кизельгур»), бумага, постепенно его отдающими в дезинфицируемое помещение («циклон»). Для предупреждения смещения прибавляют раздражающие слизистую носа вещества, как хлоршикрил, эфир бромуксусной кислоты и др. (циклоны В, С).

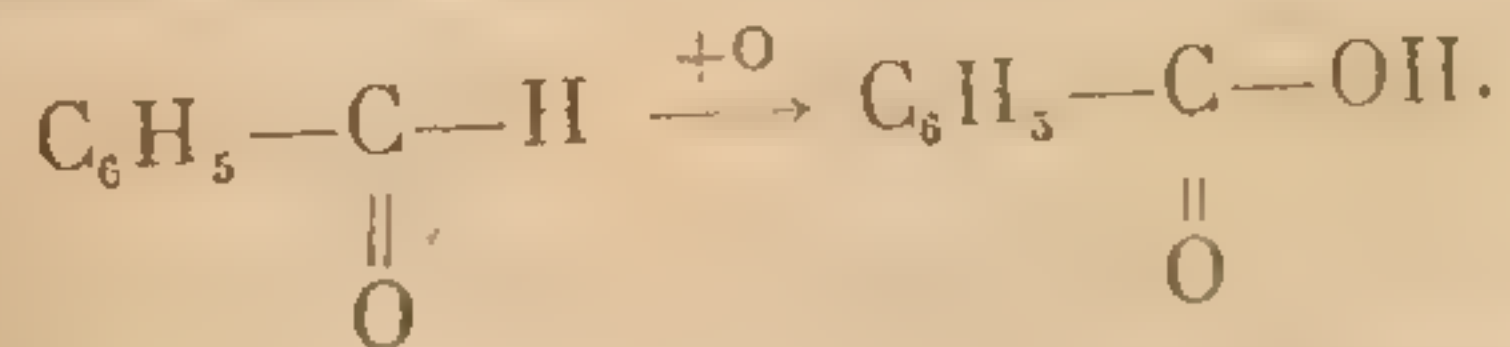
Продажный цианистый калий (и натрий) представляет собой белые, «технический» — чаще серобурые куски, содержащие иногда примесь комплексных солей железа  $[K_4Fe(CN)_6, K_3Fe(CN)_6]$  или  $Na_4Fe(CN)_6, Na_3Fe(CN)_6$ .

Органическим производным синильной кислоты является глюкозид *амигдалин*, распространенный в семенах розовидных растений, преимущественно в горьком миндале, который неоднократно и бывал источником отравлений, особенно у детей. Затем в значительно меньших количествах амигдалин находится в абрикосовых косточках, в косточках вишни, в листьях лавровишни, в листьях *Amygdalus napa*, растущего на Украине (Д. Поляков, Советская ветеринария, № 4, 59, 1940) и т. д.

При разложении амигдалина под влиянием фермента *эмульсин*, распространенного в семенах растений, а также фермента бактерий и при кипячении с кислотами происходит распад амигдалина с образованием синильной кислоты, бензойного альдегида и двух молекул виноградного сахара.

Такое разложение обуславливает нахождение HCN и  $C_6H_5CO\cdot$  в горькоминдальной воде (*Aqua amygdalarum amararum*); ранее HCN находили в горькоминдальном масле<sup>1</sup> (бензойном альдегиде).

Для открытия отравления этими органическими препаратами по открытию HCN мутный дистиллят извлекают эфиром, взбалтывая с ним дистиллят в делительной воронке. По перенесении эфирной вытяжки на часовом стекле при комнатной температуре остаются светложелтые маслянистые капли бензойного альдегида<sup>2</sup> с резким горькоминдальным запахом. Оставшиеся на воздухе капли переходят в кристаллическую бензойную кислоту вследствие окисления:



Бензойную кислоту помещают на часовое стеклышко, покрывают другим стеклышком, которое охлаждают куском мокрой фильтровальной бумаги, и шпатель с стеклом осторожно нагревают. При этом на верхнем стекле получается налет игольчатых кристаллов (температура плавления 120—121°).

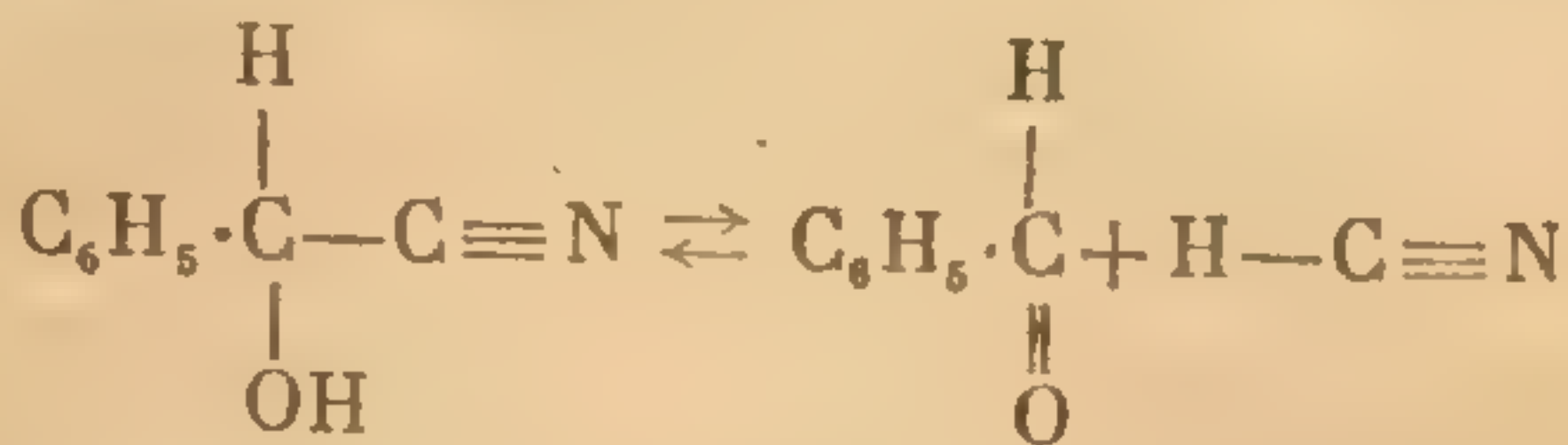
<sup>1</sup> В настоящее время горькоминдальное масло готовят из толуола:  
 $C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH\cdot Cl_2 \rightarrow C_6H_5\cdot CH\cdot O.$

<sup>2</sup> Понятно, при достаточном содержании бензойного альдегида.



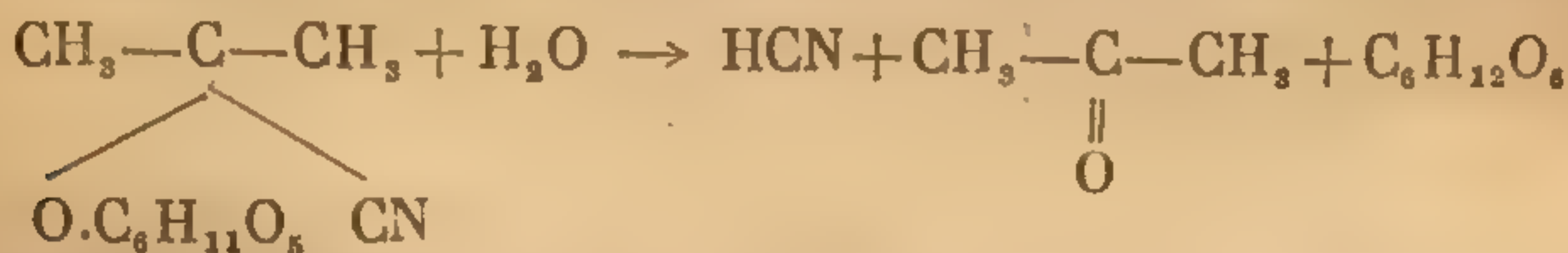
Разложением амигдалина обуславливается нахождение синильной кислоты в вишневых и горькоминдальных ликерах<sup>1</sup> и водках.

В них бо́льшая часть синильной кислоты находится в виде *циангидрина* в равновесии с ней:



Для открытия в таких продуктах синильной кислоты их сначала подщелачивают, оставляют на четверть часа, подкисляют и перегоняют<sup>2</sup>.

Некоторые виды семян фасоли (*Phaseolus lunatus*) содержат гликозид фасеолюнатин<sup>3</sup>, распадающийся на синильную кислоту, ацетон и глюкозу:



Глюкозид подобного же строения находится в семенах льна—*линамарин*. Поэтому льняные жмыхи могут содержать незначительные количества  $\text{HCN}^4$ .

Повидимому, в зависимости от условий произрастания, количество гликозида, дающего при разложении HCN, может увеличиваться и обуславливать случаи отравления скота, вскармливаемого льняными жмыхами (выжимками семян, получаемых при приготовлении масла).

При горении *целлулоида* образуется синильная кислота<sup>5</sup>.

Следы синильной кислоты находятся в табачном дыме<sup>6</sup>.

Синильная кислота сравнительно очень нестойка. Целый ряд факторов вызывает ее уничтожение:

<sup>1</sup> Поскольку они не готовятся искусственно путем добавления безвонного альдегида, а иногда и ядовитого нитробензола, что является уже преступным.

<sup>2</sup> Обстоятельное изложение количественного (колориметрического) определения находится у W. *Autenrith*, Die Auffindung der Gifte, 5 Aufl., 502; W. *Autenrith* и H. *Quantmeyer*, Die Bestimmung kleinster Blausäuremengen auf kolorimetrischem Wege (впервые опубликованное в руководстве).

<sup>a</sup> Robertson u. Wynne, Zschr. analyt. Chemie, 735, 1905. Отравление семенами *Phaseolus lunatus*.

<sup>4</sup> C. Dussere, Chem. Zbl., I, 1318, 1926; U. Weidmann, там же; A. Stettbacher, Образование HCN при различных условиях, там же.

<sup>6</sup> В 1900 г. в Лейпциге это вызвало отравление большого числа людей.

d. Nahrungs- und Genussmitteln, 679, 6, 1903.

<sup>7</sup> L. Chelle, Comptes rendus de l'Academie des Sciences, 169, 726, 852, 1919.



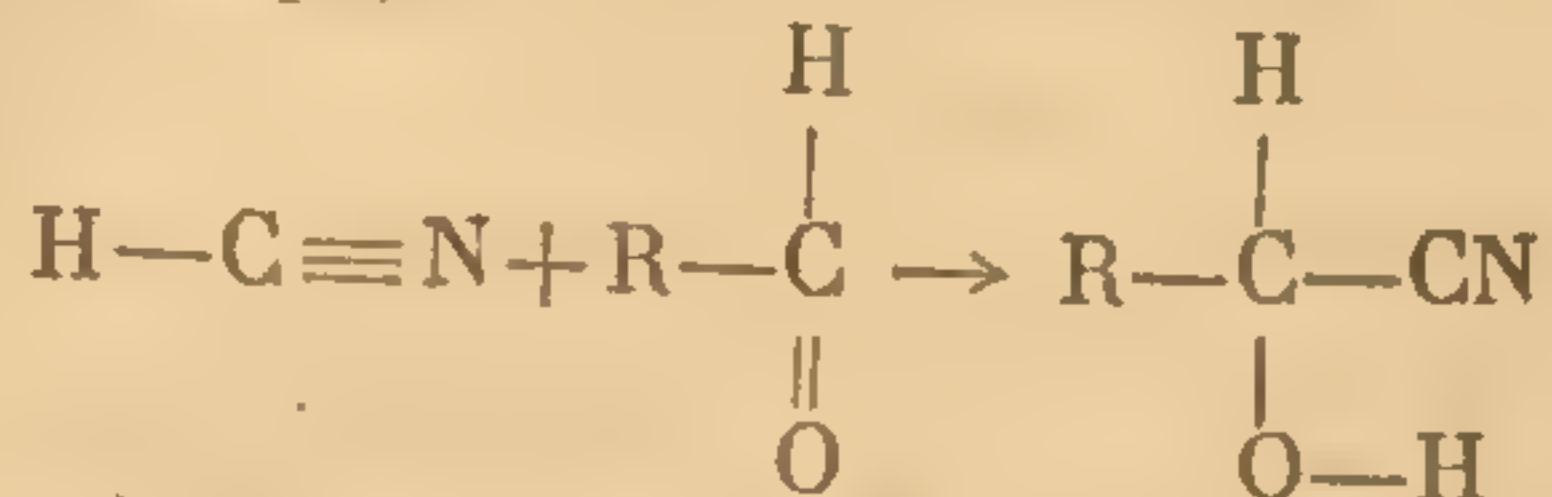
#### 1. Гидролиз:



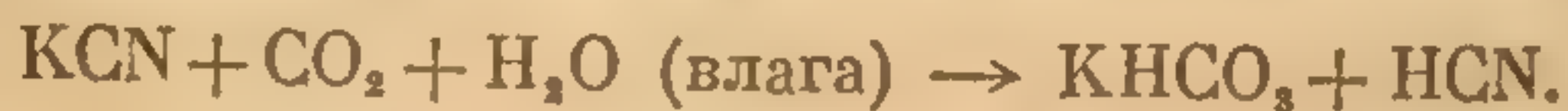
#### 2. Образование роданида:



#### 3. Соединение с веществами, реагирующими как альдегиды (например, простые сахара):



Были случаи, когда препарат цианистого калия, доставленный как орудие замышляемого отравления, оказывался углекислым калием, следовательно, имело место покушение с негодными средствами:



Свободная синильная кислота или улетучивается, или далее гидролизуется (как приведено выше).

В общем же сохранение синильной кислоты в разлагающемся объекте (внутренностях, остатках пищи) зависит от количества ее и степени гниения (разложения) объекта.

Аутенрит<sup>1</sup> в опытах смешения внутренностей с цианистым калием наблюдал спустя 60 дней сохранение 40% прибавленного количества (в этих случаях само добавление цианистого калия противодействовало гниению, по нашим опытам. А. С.). Есть и другие указания<sup>2</sup> на длительность сохранения KCN. В других случаях<sup>3</sup> наблюдалось более раннее уничтожение синильной кислоты.

#### Открытие синильной кислоты при профессиональных отравлениях

При применении в производстве цианистых солей (KCN и NaCN) в воздухе рабочих помещений может содержаться синильная кислота как продукт действия на ее соли воды (гидролиз), а также действия угольного ангидрида воздуха.

Для первоначального, ориентировочного испытания на присутствие в воздухе синильной кислоты можно пользоваться бумажками, смоченными гваяковой настойкой и раствором сернокислой меди или щелочным раствором фенолфталина (см. «Предварительные испытания», стр. 34).

<sup>1</sup> *Autenrith*, *Berichte der Deutsch. Pharm. Gesellschaft*, 20, 432, 1910.

<sup>2</sup> *M. P. Cram*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 36, 606, 1914; *N. H. Jollyman*, *Chem. Zeitung*, 29, 350.

<sup>3</sup> *Baumert*, *Lehrbuch der gerichtlichen Chemie*, 2; Aufl. I, 251 и наши наблюдения (особенно при свободной HCN).

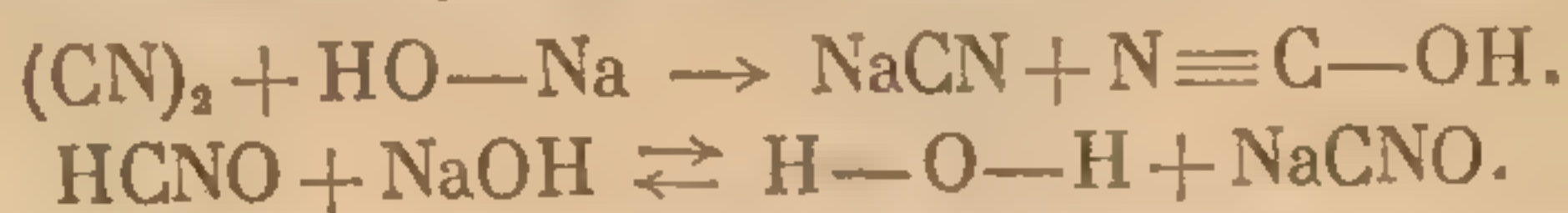


При основном испытании через смесь едкой щелочи и сернистой соли закиси железа просасывают 100—200 л воздуха при помощи аспиратора или пылесоса.

Для качественного испытания в поглотительные склянки помещается 5% раствор едкого натра с добавлением нескольких капель железного купороса ( $\text{FeSO}_4$ ).

По просасывании воздуха содержимое поглотительных склянок (каждой отдельно) слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и наблюдают появление синего осадка или окрашивания (берлинской лазури). В случае когда они тотчас же не появляются, жидкости оставляют на один-два суток, и по прошествии их делают окончательное заключение (см. реакцию образования берлинской лазури, стр. 42).

Наряду с синильной кислотой во многих производствах (например, в литейных мастерских, в газовом производстве и пр.) образуется *дициан* [аналог галогенов— $(\text{CN})_2$ ]. При действии щелочей он переходит в цианистую и циановокислую соль:



Образование из дициана цианида обуславливает для него все реакции, какие мы рассмотрели для синильной кислоты.

*Количественное (колориметрическое) определение синильной кислоты при профессиональных отравлениях*

#### О п р е д е л е н и е $\text{HCN}$ в воздухе п и к р а т н ы м способом<sup>1</sup>

Этот метод основан на том, что в слабощелочном растворе пикрата при наличии цианистого водорода образуется соль изопурпуровой кислоты красного цвета.

*Реактивы.* 1. Насыщенный на холоду раствор пикриновой кислоты.

2. 5% раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (для поглощения  $\text{HCN}$ ).

3. Стандартный раствор  $\text{KCN}$  или  $\text{NaCN}$ , содержащий 0,01 мг  $\text{HCN}$  в 1 см<sup>3</sup> (раствор нужно титровать по Шиллову—«Количественный анализ», стр. 144—145 или по Тредвеллу—стр. 183, 1931 г.).

*Забор проб.* В три поглотителя Петри или поглотителя Института им. Обуха (см. стр. 265) наливают по 10 см<sup>3</sup> 5% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Пропускают исследуемый воздух со скоростью 30 л в час.

*Анализ.* Из каждого поглотителя берут по 5 см<sup>3</sup> пробного раствора в отдельные пробирки. Одновременно в колориметрические пробирки разливают стандартный раствор в количествах от 0,2 см<sup>3</sup> (соответствует 0,002 мг) до 1 см<sup>3</sup> (0,01 мг) с интервалом в 0,1 см<sup>3</sup>, добавляя в каждую пробирку до объема 5 см<sup>3</sup> поглотительный раствор, т. е. 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Затем в стандарт и пробы прибавляют по 1 см<sup>3</sup> насыщенного на холоду раствора пикриновой кислоты. Ставят на 5 минут

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит М. Нифонтовой.



на водяную баню при температуре 70—80° и после охлаждения колориметрируют. Этой реакции мешают восстановители, которые вызывают красное окрашивание, подобно HCN<sup>1</sup>.

### Определение HCN в воздухе родановым способом<sup>2</sup>

Метод основан на переводе цианида в роданид.

Реактивы: 1. Поглотительный раствор для HCN—5% раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

2. Стандартный раствор KCN или NaCN с содержанием 0,01 мг HCN в 1 см<sup>3</sup>.

3. 1% раствор тетратионата. Для получения тетратионата смешивают измельченный гипосульфит с эквивалентным количеством измельченного пода, взятого в незначительном избытке; смесь растирают с минимальным количеством воды до получения сиропообразного раствора, из которого тетратионат осаждают этиловым спиртом, взятым в количестве, в несколько раз превышающем объем раствора; осадок отсасывают и промывают на фильтре спиртом; из него готовят 1% водный раствор тетратионата.

4. 10% водный аммиак.

5. 4 н раствор азотной кислоты.

6. н раствор хлорного железа (FeCl<sub>3</sub>).

Забор проб. В три газовых поглотителя с 10 см<sup>3</sup> 5% раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> пропускают исследуемый воздух со скоростью 30 л в час (не больше!).

Анализ. К 5 см<sup>3</sup> пробного раствора, взятого из каждого поглотителя отдельно, прибавляют по 1 см<sup>3</sup> 1% раствора тетратионата, 5 капель 10% NH<sub>4</sub>OH и смесь выдерживают 5 минут на водяной бане при 50—55°. По остывании прибавляют 2 см<sup>3</sup> 4н раствора HNO<sub>3</sub> и 5 капель н раствора FeCl<sub>3</sub>. Через 5 минут колориметрируют, сравнивая пробы со стандартной шкалой, приготовленной совершенно одинаково и одновременно с пробами. Присутствие ацетатов, сульфитов, нитритов мешает определению.

### НИТРОБЕНЗОЛ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · NO<sub>2</sub>)

#### Реакции и общий ход открытия

Резкий горькоминдальный запах перегона при отсутствии синильной кислоты и бензойного альдегида характерен для нитробензола. При больших количествах его на дне приемника замечаются тяжелые маслянистые светложелтые капли.

Открытие нитробензола основано на переводе его в динитробензол  $[C_6H_5NO_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O]$  или в анилин  $(C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O)$ .

Для этого нитробензол извлекают, взбалтывая дестиллят с эфиром в делительной воронке.

<sup>1</sup> Гурвич С. С., Журнал общей химии, т. I, в. 5, стр. 34, 1935.

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит М. Нифонтовой.



Нужно брать эфир небольшими порциями (по 5—10 см<sup>3</sup>) при 26—50 см<sup>3</sup> дистиллята и производить извлечение, многократно переворачивая воронку (взяв рукой за пробку и открывая по временам кран, при перевернутой воронке для выпуска пара), а не встряхивая содержимое, что может вести к образованию трудно делимой эмульсии (вследствие раздробления эфира на мельчайшие капли).

Эфирные вытяжки, слитые вместе, промытые весьма малым количеством воды, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют во взвешенной стеклянной или фарфоровой чашечке при комнатной температуре. При наличии нитробензола остаются маслянистые желтоватые капли с сильным горькоминдальным запахом<sup>1</sup>. Взвешивание чашечки дает возможность судить о *приблизительном количестве* нитробензола.

#### Переведение в динитробензол

Остаток в чашечке смывают в пробирку при помощи нитрующей смеси (10% раствор сухого нитрата аммония в серной кислоте удельного веса не менее 1,84). После стояния в течение двух часов нитрующую смесь выливают в пятикратное количество воды. Полученную жидкость нейтрализуют водным аммиаком и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в 5—10 см<sup>3</sup> ацетона и добавляют 2—4 капли 5% раствора едкого натра: появляется фиолетовое окрашивание, при малых количествах нитробензола—спустя некоторое время (10—20 минут).

#### Переведение в анилин

Для перевода в анилин остаток из чашечки смывают спиртом в колбочку или пробирку, прибавляют концентрированную соляную кислоты и цинка (удобнее—в виде *цинковой пыли*) и оставляют до *уничтожения запаха* нитробензола.

Жидкость осторожно при охлаждении подщелачивают едким натром и извлекают эфиром<sup>2</sup>. Эфир испаряют при комнатной температуре. Остаток—маслянистые капли с *запахом анилина*—растворяют в нескольких кубических сантиметрах воды<sup>3</sup>, при малом количестве остатка—в нескольких каплях, и производят реакции на *анилин*. Предварительно эти реакции проделывают с первоначальным дистиллятом, чтобы судить, что анилин образовался из нитробензола, а не содержался в исследуемом объекте.

#### Реакция анилина

1. К испытуемому раствору прибавляют одну, две и т. д. капель свежеприготовленного (профильтрованного) раствора хлорной (белильной) извести: появляется *фиолетово-красное* окрашивание,

<sup>1</sup> Капли могут быть представлены в западной трубке, как доказательство—*corpus delicti*.

<sup>2</sup> Щелочные жидкости особенно легко образуют с эфиром эмульсии (см. выше предосторожности).

<sup>3</sup> При больших количествах анилина получается эмульсия (анилин мало растворим в воде).



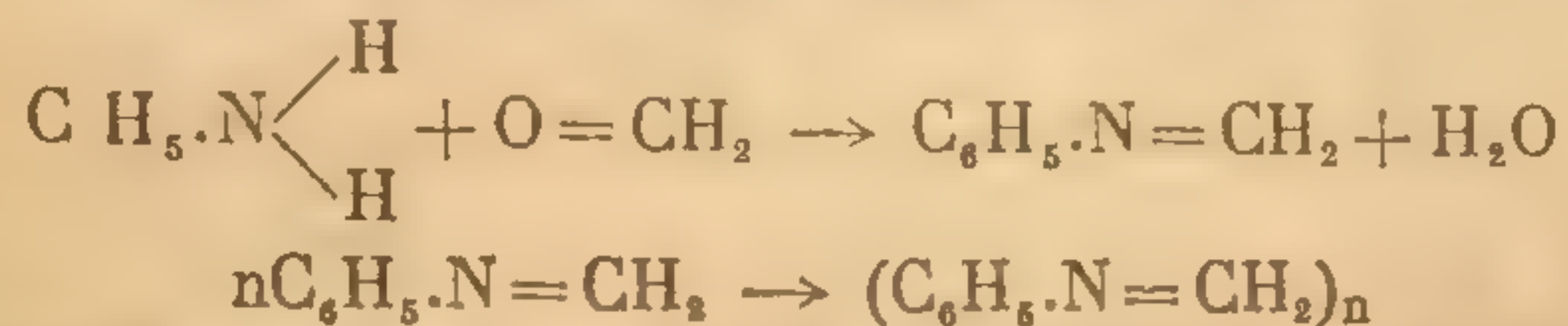
переходящее в *грязнокрасное*. Такое окрашивание может наступить и сразу при малых количествах анилина. При взбалтывании с эфиром, извлекающим красное вещество, водный раствор принимает *сине-фиолетовое* или *синее* окрашивание. Окрашивания обуславливаются продуктами окисления анилина.

2. К капле анилина или его раствору прибавляют разведенной серной кислоты и несколько капель раствора двуххромовокислого калия ( $K_2Cr_2O_7$ ): постепенно наступает *почернение* (образование «анилиновой черной» краски), иногда с зеленым или синим оттенком.

3. К раствору анилина прибавляют *бромной воды* (насыщенного раствора брома в воде): появляется белый осадок триброманилина<sup>1</sup>:



4. К прозрачному раствору анилина прибавляют *формалина*. Спустя некоторое время появляется белая муть или осадок полимера продукта конденсации анилина и формальдегида:



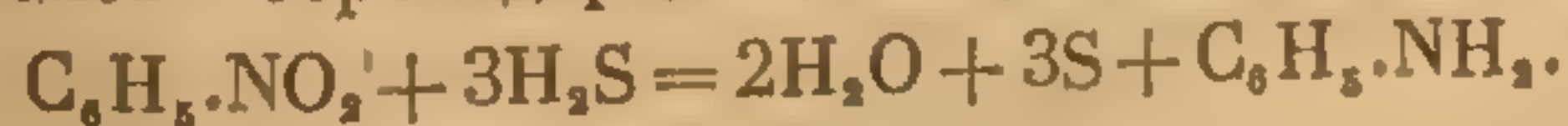
5. Лучинка соснового дерева, смоченная соляной кислотой, принимает от анилина *желтое окрашивание*<sup>2</sup>.

#### Источники отравлений и токсикологическое значение

Нитробензол находит применение для замены более дорогого горькоминдального масла (бензойного альдегида), что может явиться источником отравлений<sup>3</sup>. Алкогольный раствор нитробензола («эссенция») часто применяется на мыловаренных заводах, при приготовлении аппретуры для обуви. Бывали случаи, что эта эссенция выпивалась (часто с денатурированным спиртом), что вело к смертельным отравлениям.

При значительной ядовитости нитробензола его пары также не являются индифферентными для людей, что особенно важно при широком применении нитробензола и его гомологов в красочной промышленности.

При отравлениях нитробензол исчезает в трупе спустя дней десять, восстанавливаясь сероводородом, образующимся при гниении:



Ход открытия нитробензола в пищевых и вкусовых продуктах

Настойки, ликеры и пр. с горькоминдальным запахом подвергают перегонке из колбы Вюрца, соединенной с холодиль-

<sup>1</sup> Ср. образование осадка при действии брома на фенолы, стр. 57.

<sup>2</sup> Ср. реакцию на *лигнин* с анилином и кислотой в растительной гистологии.

<sup>3</sup> Были случаи отравлений нитробензолом при попытках вызвать при его помощи аборт (Pharm. Zentralhalle, 54, 871).



ником. Дистиллят разводят водой (приблизительно до концентрации 10—15% спирта), извлекают эфиром и поступают, как описано в общем ходе открытия нитробензола.

При исследовании конфет и иных твердых продуктов с горько-миндальным запахом их берут в количестве 200—500 г, измельчают, смешивают с водой (до густоты кашицы), помещают в колбу и подвергают перегонке с водяным паром. Перегон извлекают эфиром и поступают, как описано в общем ходе открытия. Для количественного определения, где это возможно, нитробензол взвешивают. Чаще его переводят в анилин и определяют последний титрованием бромом, как это описано ниже при феноле (стр. 57), или переводят в динитробензол (см. ниже).

### Открытие нитробензола при профессиональных отравлениях

На присутствие нитробензола указывает его характерный горько-миндальный запах.

#### Определение паров нитробензола в воздухе<sup>1</sup>

Метод основан на нитровании нитробензола до динитробензола<sup>2</sup>, который в растворах ацетона или бутанона со щелочью дает характерную фиолетовую окраску.

#### Аппаратура

1. Газовые поглотители типа Полежаева (рис. 4).
2. Колбы Эрленмейера емкостью в 100—150 см<sup>3</sup> с притертыми пробками.
3. Аспиратор.
4. Штатив с колориметрическими пробирками.
5. Делительная воронка.
6. Бюретка Банга или Шилова на 2 см<sup>3</sup> с делениями на 0,01 см<sup>3</sup>.
7. Бюретки на 25 см<sup>3</sup> с делениями на 0,1 см<sup>3</sup>.

#### Реактивы

1. Поглотительный раствор — нитросмесь: 20 г сухого (высушенного при температуре не выше 80°) азотнокислого аммония растворяют при охлаждении и взбалтывании в 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты (удельного веса 1,84).

Рис. 4. Поглотитель для паров нитробензола и бензола.

2. Стандартный раствор нитробензола в поглотительном растворе — нитросмеси с содержанием 0,1 мг нитробензола в 1 см<sup>3</sup>.

3. Эфир этиловый.

<sup>1</sup> Описание принадлежит М. Быховской.

<sup>2</sup> А. В. Степанов, Журнал прикладной химии, I, 195, 1924.

4. Ам  
5. 10  
от угле  
6. Ап  
7. Не  
воды ней  
реакции  
При  
р о б е н  
в 50 см  
тических  
тельно б  
ся опред  
и колбу  
навеска  
чения д  
ного рас  
которого  
Забор  
ра чере  
В кажды  
Скорост  
Опр  
зация,  
Нейт  
бы Эрле  
или в т  
2 см<sup>3</sup> во  
водного  
Экст  
зованно  
чувствит  
чем при  
ном опр  
работу.  
Экст  
трализон  
кают 10  
в колор  
личество  
паряют  
Коло  
ацетона  
кали. В  
гельно  
Приб  
бавлени  
При  
с прите



4. Аммиак 25% или раствор едкого натра 40 : 100.
5. 10% водный или спиртовый раствор едкого кали, свободный от углекислого калия.
6. Ацетон или бутанон (этилметилкетон).
7. Нейтрализованная нитросмесь: 1 часть нитросмеси + 3 части воды нейтрализуют концентрированным аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусу.

Приготовление стандартного раствора нитробензола. В мерную колбу с притертой пробкой емкостью в 50 см<sup>3</sup> вливают 5 см<sup>3</sup> нитросмеси; колбу взвешивают на аналитических весах; туда же добавляют 0,1 см<sup>3</sup> нитробензола (желательно брать нитробензол с того производства, где будет производиться определение; если он очень загрязнен, то его нужно перегнать) и колбу снова взвешивают; разность результата двух взвешиваний — навеска нитробензола. Раствор взбалтывают в течение часа для получения динитробензола и доводят нитросмесью до метки. Из полученного раствора соответственным разбавлением готовят раствор, 1 см<sup>3</sup> которого содержит 0,1 мг нитробензола.

*Забор пробы воздуха.* Воздух протягивают при помощи аспиратора через два последовательно соединенных газовых поглотителя. В каждый поглотитель наливают 2 см<sup>3</sup> поглотительного раствора. Скорость протягивания воздуха — 10—15 л в час.

Определение складывается из следующих моментов: 1) нейтрализация, 2) экстрагирование, 3) колориметрирование.

*Нейтрализация.* Раствор из обоих поглотителей выливают в колбы Эрленмейера с 4 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (колбы ставят в снег или в толченый лед), каждый поглотитель дважды ополаскивают 2 см<sup>3</sup> воды, сливаемыми в ту же колбу, затем добавляют около 13 см<sup>3</sup> водного аммиака.

*Экстрагирование.* Экстрагирование динитробензола из нейтрального раствора можно производить эфиром или бутанолом, чувствительность метода при экстрагировании бутанолом выше, чем при работе с эфиром; кроме того, при экстрагировании бутанолом определение производится в этом же растворе, что упрощает работу.

*Экстрагирование эфиром.* Для экстрагирования половину нейтрального раствора переносят в делительную воронку и извлекают 10 см<sup>3</sup> эфира; эфирную вытяжку выливают через сухой фильтр в колориметрическую пробирку, фильтр промывают небольшим количеством эфира, сливаемым в ту же пробирку, после чего эфир испаряют на подогретой до 30° водяной бане.

*Колориметрирование.* Остаток в пробирках растворяют в 5 см<sup>3</sup> (мл) ацетона, к раствору прибавляют из бюретки 2 капли 10% едкого кали. Во время прибавления капель КОН пробирки должны тщательно взбалтываться.

Прибавления щелочи в пробы производятся одновременно с прибавлением ее в стандартную шкалу.

*Приготовление стандартной шкалы.* В ряд колб Эрленмейера с притертыми пробками емкостью 100—150 см<sup>3</sup> из бюретки Банга



пли Шилова наливают 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5 см<sup>3</sup> раствора нитробензола и объем жидкости доводят нитросмесью до 4 см<sup>3</sup>. Колбы ставят в снег или в толченый лед и подвергают точно такой же обработке, как и пробы, т. е. жидкость разводят 12 см<sup>3</sup> воды, нейтрализуют аммиаком, экстрагируют 10 см<sup>3</sup> эфира. Эфир испаряют, осадок растворяют в 5 см<sup>3</sup> ацетона и прибавляют при тщательном взбалтывании по 2 капли 10% едкого кали. Колориметрирование производят через 20—25 минут. Если окраска в пробах интенсивнее, чем в последней пробирке шкалы, то при разведении пробы ацетоном определяют ее приблизительную концентрацию. Из оставшейся запасной части нейтрализованной пробы берут определенное количество раствора (ориентируясь по приблизительной концентрации), доводят нейтрализованной нитросмесью до первоначального объема и подвергают такой же обработке, как выше описано.

Чувствительность — 0,008 мг нитробензола в объеме 5 см<sup>3</sup>.

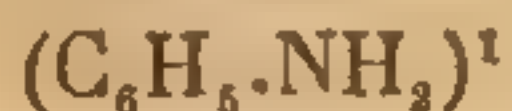
При экстрагировании бутаном нейтрализация может производиться и 40% раствором едкого натра, но до прибавления бутанола раствор нужно нагреть на водяной бане до 25—30° во избежание кристаллизации. Точно так же, как и при работе с эфиром, для анализа берут половину нейтрализованной пробы и извлекают 10 см<sup>3</sup> бутанола, вытяжку выливают через сухой фильтр в колориметрические пробирки, куда прибавляют из бюретки 0,5 см<sup>3</sup> спиртового едкого кали. Во время прибавления щелочи пробирки должны взбалтываться. Прибавление щелочи производится одновременно с прибавлением ее в стандартную шкалу. Стандартная шкала готовится так же, как и при работе с эфиром, только извлечение производится бутаном в этом же растворе.

Если окраски в пробах интенсивнее, чем в пробирках шкалы, то поступают, как описано выше при работе с эфиром.

Чувствительность—0,005 мг нитробензола в объеме 5 см<sup>3</sup>.

Бензол, толуол и ксилол дают ту же самую реакцию; окраски, получаемые при толуоле и ксилоле, различны.

### АНИЛИН



#### Реакция и общий ход открытия

См. «Нитробензол», стр. 49.

#### Источники отравлений и токсикологическое значение

Умышленных отравлений анилином (и его солями) у нас не наблюдалось. Зато случайные и профессиональные отравления происходят, быть может, чаще, чем до сих пор принималось<sup>2</sup>. Заводы по пригото-

<sup>1</sup> В «техническом» анилине находятся и его гомологи—*толуидины* (главным образом орто- и пара- $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ). Они «ядовитее» анилина и дают сходные реакции.

<sup>2</sup> J. Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 140, 1911. Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 269, 1923.



лению анилина вместе с водяными парами (и следами соляной кислоты) распространяют вокруг следы анилина, вызывают желтое окрашивание новых деревянных (преимущественно сосновых) построек (см. стр. 51).

Применение анилина и его солей<sup>1</sup> для приготовления «анилиновой черной» на текстильно-красильных фабриках являлось источником отравлений.

### Открытие анилина при профессиональных отравлениях

Для открытия анилина в воздухе рабочих помещений могут служить дощечки из соснового дерева, смоченные соляной кислотой. Дощечки развешивают в разных местах и наблюдают пожелтение, которое дает возможность судить о степени распространения паров анилина.

### Определение паров анилина в воздухе<sup>2</sup>

Метод основан на образовании пидофенола при взаимодействии анилина с гипохлоритом и фенолом.

**Реактивы:** 1. Поглотительный раствор n/10 серная или соляная кислота.

2. Стандартный раствор анилина в поглотительном растворе с содержанием: А. 0,1 мг анилина в 1 см<sup>3</sup> и Б. 0,01 мг анилина в 1 см<sup>3</sup>.

3. Гипохлорит натрия.

4. n/10 раствор едкого натра или кали.

5. 3% раствор свежеперегнанного фенола в воде.

**Приготовление стандартных растворов анилина.** В мерную колбу с притертой пробкой емкостью в 50 см<sup>3</sup> вливают 10 см<sup>3</sup> поглотительного раствора и колбу взвешивают на аналитических весах; туда же добавляют 0,1 см<sup>3</sup> свежеперегнанного анилина и колбу снова взвешивают. Разница взвешиваний дает навеску анилина. Раствор взбалтывают и доводят поглотительным раствором до метки. Из полученного раствора соответственным разбавлением поглотительным раствором готовят растворы А и Б.

**Приготовление гипохлорита натрия.** Гипохлорит натрия готовят обработкой 20 г хлорной извести 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (растирают в ступке для лучшего растворения), фильтруют, и в фильтрате осаждают кальций 20% раствором соды (приблизительно 100 см<sup>3</sup>) до полного осаждения кальция. Затем раствор фильтруют и определяют подометрически содержание в нем активного хлора. Для этого в колбу Эрленмейера с притертой пробкой вносят 10 см<sup>3</sup> 10% серной кислоты, 10 см<sup>3</sup> 10% иодистого калия и 5 см<sup>3</sup> раствора гипосульфита; выделившийся иод оттитровывают n/10 раствором гипосульфита. 1 см<sup>3</sup> n/10 раствора гипосульфита соответствует 3,5 мг активного хлора. Полученный раствор разбавляют до содержания 1% активного хлора.

<sup>1</sup> Соли анилина легко гидролизуются, давая свободный анилин:

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит М. Быховской.



**Забор пробы воздуха.** Воздух протягивают через три последовательно соединенных газовых поглотителя при помощи аспиратора. В первый наливают 15 см<sup>3</sup>, во второй и третий по 10 см<sup>3</sup> поглотительного раствора. Скорость протягивания воздуха 30—40 л в час.

**Определение.** 5 см<sup>3</sup> раствора из каждого поглотителя выливают в колориметрические пробирки и нейтрализуют прибавлением  $n/10$  раствора щелочи; количество прибавляемой щелочи устанавливается предварительным титрованием 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора. Одновременно готовится стандартная шкала с содержанием 0,001—0,01 мг анилина с интервалом в 0,001 мг или 0,01—0,05 мг с интервалом в 0,01 мг, в зависимости от концентрации в пробах (качественная проба); объем жидкости доводят до 5 см<sup>3</sup> поглотительным раствором и такие пробы нейтрализуют щелочью. После нейтрализации все пробирки шкалы и пробы хорошо взбалтывают и одновременно во все пробирки прибавляют по 0,5 см<sup>3</sup> гипохлорита натрия и 1 см<sup>3</sup> 3% раствора фенола.

Колориметрирование производят при концентрациях 0,001—0,01 мг через 1 час, при концентрациях 0,01—0,05 мг через 30 минут.

Поглощение должно происходить главным образом в первом поглотителе.

**Расчет.** Количество анилина в 5 см<sup>3</sup> испытуемой пробы перечисляют на объем жидкости во всем поглотителе, т. е. для первого поглотителя на 15 см<sup>3</sup>, для второго и третьего—на 10 см<sup>3</sup>. Результаты складывают и сумму делят на количество протянутых литров воздуха. Получают содержание анилина в 1 л воздуха. Чувствительность метода—0,001 мг в объеме 10 см<sup>3</sup>.

**Вещества, мешающие определению.** Парафенилендиамин и аммиак в концентрациях 0,5 мг в объеме 10 см<sup>3</sup> мешают определению, давая окрашивание с гипохлоритом и фенолом. Параанизидин дает реакцию при той же концентрации, как и анилин.

## ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

### КАРБОЛОВАЯ КИСЛОТА (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)

#### Реакции и общий ход открытия

При больших количествах фенола, при насыщении им дистиллята не только ощущается характерный запах карболовой кислоты, но и заметна молочновидная муть (карболовая кислота растворима 1 : 20) и даже бесцветные или красноватые капли, растворяющиеся от легкого натра:  $C_6H_5OH + NaOH \rightleftharpoons H_2O + C_6H_5ONa$ —фенолят, образование которого при действии NaOH свидетельствует о кислотном характере фенола (реакция растворов фенола на лакмус нейтральна).

В этом случае с дистиллятом и проделывают нижеприведенные реакции.

Чаще при малых количествах фенола, когда нет вышеуказанных признаков (самое большее—запах), *нейтрализовав летучие кислоты углекислым натрием* (фенолы не реагируют с углекислыми щелоча-

ми), про  
ку испар  
капель  
малом  
понятно  
ваются  
1. К  
брома):  
терные

Реак  
судебно  
ство фен  
рий, а  
Дале

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><

ция обр  
зательст

2. Н  
свежепр  
(FeCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup> Из  
бождение  
щих ниж  
<sup>2</sup> Пр  
ченным  
<sup>3</sup> Пр  
энольной  
в кетофо

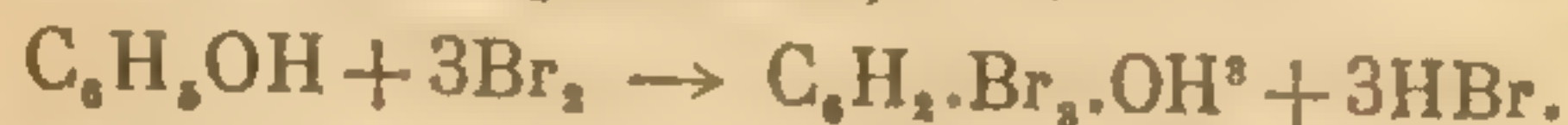
Br — C<

Еще  
ляется м  
<sup>4</sup> Фен  
. CH(NH<sub>2</sub>)  
боковая  
кисл; пос  
и дает ф  
<sup>5</sup> Пр  
натрием  
<sup>6</sup> Хл  
гидролиз  
в раство  
стает со  
растворы  
даже при



ми), производят извлечение эфиром (см. стр. 50)<sup>1</sup>. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре. Остаток в виде маслянистых капель с резким запахом карболовой кислоты растворяют в возможно малом количестве воды—2—4 см<sup>3</sup>; при большом количестве остатка, понятно, берется и большее количество воды. С раствором проделываются следующие реакции.

1. К раствору прибавляют бромной воды (насыщенного раствора брома): появляется белый осадок или муть *трибромфенола* (характерные кристаллы под микроскопом)<sup>2</sup>.



Реакция чрезвычайно чувствительна: этим ограничивается ее судебнохимическое значение вследствие того, что некоторое количество фенолов образуется в кишечнике из белка под влиянием бактерий, а главным образом при гниении трупа<sup>4</sup>.

Далее осадок трехбромированного дают салициловая кислота<sup>5</sup>

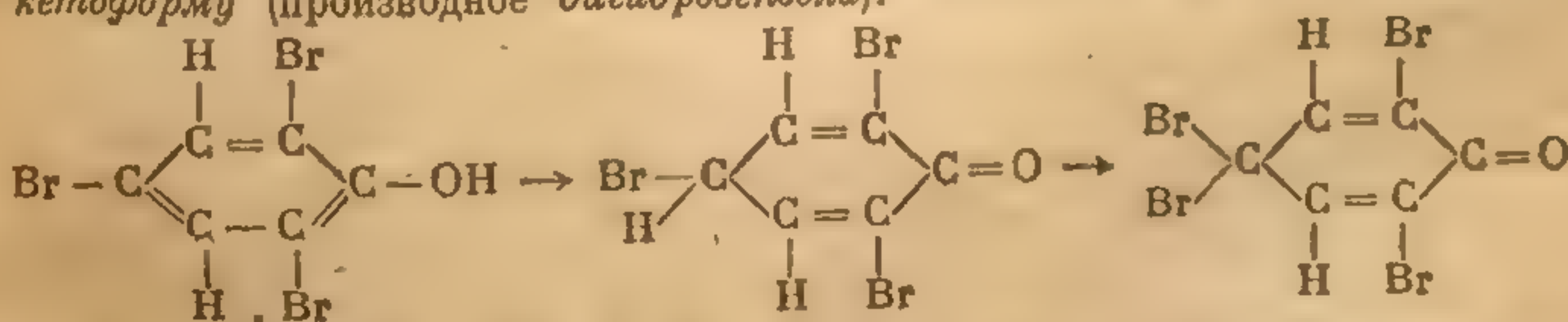
( $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ ) и анилин (см. выше реакции анилина). Поэтому реакция образования трибромфенола имеет большое значение для доказательства отсутствия фенолов, при ее отрицательном результате.

2. К насыщенному раствору по каплям (1—2 капли) прибавляют *свежеприготовленный*<sup>6</sup>, разведенный (5%) раствор хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ): появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание.

<sup>1</sup> Извлечение имеет целью не только повышение концентрации, но и освобождение от кислот (особенно от молочной кислоты) и винного спирта, мешающих нижеприведенной реакции с хлорным железом.

<sup>2</sup> При микроскопическом исследовании сравнивают с препаратом, полученным из приготовленного разведенного раствора карболовой кислоты.

<sup>3</sup> При большом избытке брома бромирование идет дальше с переходом энольной формы фенола (такой переход часто наблюдается при реакциях фенолов) в кетоформу (производное дигидробензола):



Еще при концентрации 1 : 50 000 при продолжительном стоянии выделяется микрокристаллический осадок.

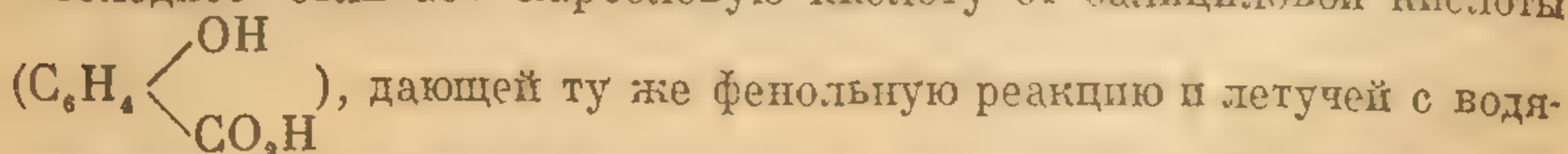
<sup>4</sup> Фенол образуется из аминокислоты *тирозина* ( $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{OH}$ ), входящей в строение белковых тел. В бензольном кольце боковая цепь ( $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{OH}$ ) окисляется, превращается в карбоксил; последний под влиянием фермента бактерий (карбоксилазы) разлагается и дает фенол ( $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ).

<sup>5</sup> При нашем ходе открытия, при подщелачивании перегона углекислым натрием салициловая кислота, переходя в соль, не извлекается эфиром.

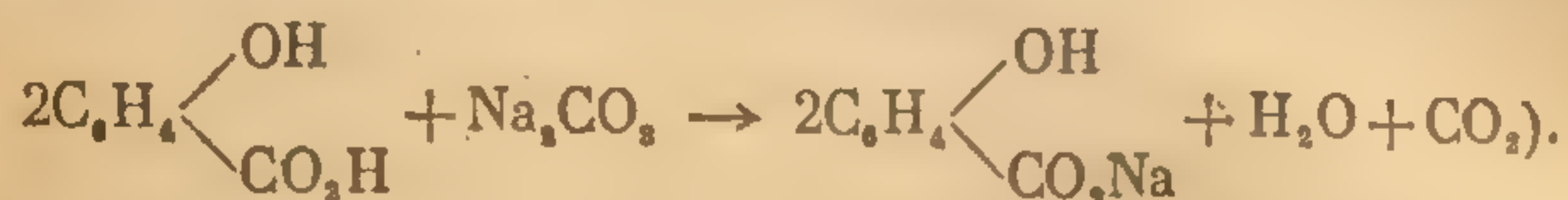
<sup>6</sup> Хлорное железо, как все соли тяжелых металлов, подвергается в растворе гидролизу [ $\text{FeCl}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2(\text{OH}) + \text{HCl}$ ], причем основная соль остается в растворе в виде коллоидального раствора (и даже суспензии). Гидролиз возрастает со временем и, как показали наблюдения нашей лаборатории, старые растворы могут совершенно не давать реакции с фенолами (действие кислоты) даже при значительной их концентрации.



Окрашивание исчезает от кислот, избытка воды и *винного спирта*. Последнее отличает карболовую кислоту от салициловой кислоты



ным паром (для отличия фильтрат перед извлечением эфиром нейтрализуют углекислым натрием, переводящим салициловую кислоту в соль, не извлекаемую эфиром:



Реакция с хлорным железом для фенолов менее чувствительна (1 : 1 000), чем реакция с бромом, но это придает ей «судебнохимическое» значение, так как количества фенолов, образующиеся в трупе, вследствие гниения, не достигают указанной концентрации.

### Количественное определение

Для количественного определения перегонку производят до тех пор, пока качественные реакции не покажут отсутствие фенола.

1. При достаточном количестве фенола (о чем можно судить по качественным реакциям) может быть произведено весовое определение.

К дистилляту (или определенной части его) прибавляют бромной воды до не исчезающего желтого окрашивания (избегая большого избытка брома). Осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча<sup>1</sup> (см. учебник количественного анализа), промывают водой и сушат до постоянного веса в вакууме (или при 90° в сушильном шкафу).

Количество трибромфенола, умноженное на 0,2839, равно количеству фенола<sup>2</sup>. Количества фенолов, образующихся при гниении при сравнительно больших количествах находимого фенола, составляют ничтожную его часть и не оказывают большого влияния на получаемые результаты<sup>3</sup>.

2. При малых количествах фенола возможно лишь объемное определение<sup>4</sup>. Для этого дистиллят подвергают очистке: подщелачивают двууглекислой содой и извлекают эфиром. Эфир испаряют, остаток

<sup>1</sup> В настоящее время появились фарфоровые тигли с пористым дном для фильтрования, уже без асбеста.

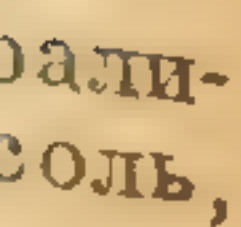
<sup>2</sup> При этом образуется малое количество фенолтетрабромида ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$ ), но, принимая во внимание условность всего определения фенола, с этой ошибкой можно не считаться.

<sup>3</sup> Об определении фенола в виде  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$  (трибромфенолбромида) см. *W. Autenrith u. Fr. Beutzel, Arch. der Pharm.*, 218, 112, 1910, а также *W. Autenrith, Die Auffindung der Gifte*, 5 Aufl., 46, 1923.

<sup>4</sup> *H. Beckurts, Arch. der Pharm.*, 561, 224, 1886, *W. F. Koppeschaar, Zschr. Analyt. Chem.*, 15, 232, 1876.



рта.  
плоты  
водя-



льна  
миче-  
рупе,

Tex  
a.

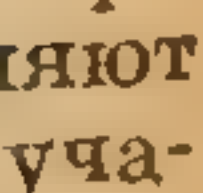
ь по  
целе-

МНОЙ  
О ИЗ-

Гу-  
одой

# ЪНОМ

ОЛИ-  
при



ОП-  
заяют

ДЛЯ

бкой

CM.  
uten-

schr.



(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>4</sub>K)<sup>1</sup>, что при последующей затем смерти может повести к нахождению фенола<sup>2</sup>. С другой стороны, карболовая кислота и главным образом ее гомолог пара-крезол (CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) образуются в большем или меньшем количестве при жизни вследствие гниения (под влиянием бактерий) в кишечнике белковых тел (соли сернокислых эфиров фенолов—в моче). Еще в большей степени это гниение идет в трупе.

Все это обуславливает невозможность применения для открытия фенолов особенно чувствительных реактивов. Например, *миллонов реактив* (раствор в азотной кислоте азотнокислой закиси и окиси ртути) при чувствительности 1 : 100 000 дает красное окрашивание (особенно при нагревании) уже с фенолами организма (а также с белками вследствие нахождения в них группы *тирозина*).

Реакция с бромной водой также большей частью открывает и «естественные» фенолы, и только менее чувствительная реакция (1 : 1 000) с хлорным железом может служить доказательством в токсикологическом анализе.

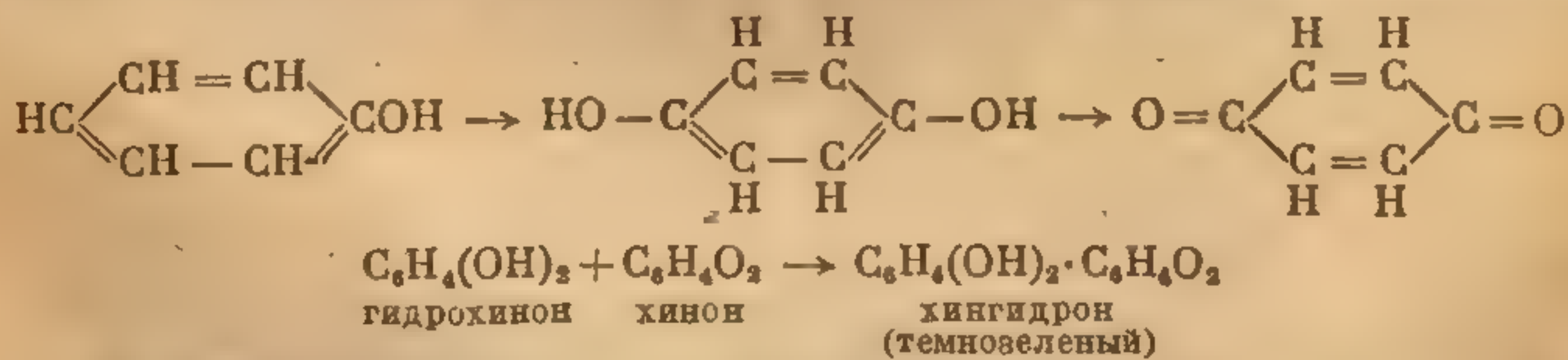
### Открытие фенола при профессиональных отравлениях

Здесь может иметь место открытие фенола в моче<sup>3</sup> и в воздухе рабочих помещений.

*Открытие в моче.* При отравлении карболовой кислотой моча имеет темнозеленый цвет<sup>4</sup>. Такая моча почти не содержит сульфат-

<sup>1</sup> Затем фенол выделяется с мочой в виде парного соединения с глюкуроновой кислотой (моча обладает левым вращением плоскости поляризации света и не восстанавливает гидрата окиси меди; ср. F. E. Nord, d-Glukuron Säure und ihre Paarlinge; Géza Zemplén, Kohlenhydrate, 1073 и таблица, стр. 1078).

Далее карболовая кислота окисляется организмом в двухатомные фенолы [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> орто- и пара]. Один из них—*гидрохинон*, окисляясь отчасти в *хинон*, дает с последним молекулярное сочетание—*хингидрон*, обуславливающий темнозеленую окраску мочи отравленного карболовой кислотой:



<sup>2</sup> Неопубликованные данные нашей лаборатории. G. Baras (Chem. Z-bel. II, 2842, 1935, Samml. von Vergiftungsfällen, Br. 5, Abt. A. S. 139) приводит случай смертельного отравления фенолом: женщина приняла 10 см<sup>3</sup> концентрированного раствора фенола, смерть наступила через 36 часов. При исследовании внутренностей из трупа не найдено фенола.

<sup>3</sup> Понятно, что фенол можно открыть в моче и при другого рода отравлениях.

<sup>4</sup> Темнозеленый цвет обуславливается *хингидроном*, представляющим молекулярное соединение гидрохинона с хиноном [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; см. спуска<sup>1</sup> на этой странице], продуктом окисления гидрохинона. Сам гидрохинон является продуктом гидроксирования (окисления) карболовой кислоты.

Можно провести аналогию между окрашиванием *хингидрона*, продукта неполного окисления гидрохинона, и зеленой окраской отчасти окислившегося гидрата закиси железа [Fe(OH)<sub>2</sub>].

ионов (SO<sub>4</sub> при подкислении мочи (по д... вает чрез...

Для от... подкисляю... паром. Де... эфиром, п...

Количе... описано (с...

Открыт... или пылес... склянки с... содержимо... кость слаб... вают углек... ра остаток... тия.

При дос... но по качес... мывные ск... дено и коли...

Смесь т... представля... ной карбол... обработке п... получается... лений<sup>5</sup>.

Трикрезо... личается по... запахом, че...

<sup>1</sup> Фенол (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>4</sub>K). соединения:

<sup>2</sup> E. Baun... вом нагревани... фенилосерных

<sup>3</sup> Для пр... <sup>4</sup> Hanlon

коров и теля... столбов.

<sup>5</sup> В судеб... ского институ... (1930) были н... что погибший... отравления. {+смоляное м... меньшие кон...



ионов ( $\text{SO}_4$ ), давая лишь незначительный осадок от хлористого бария при подкислении уксусной кислотой. Дальнейшее кипячение такой мочи (по добавлении хлористого бария) с соляной кислотой вызывает чрезвычайно обильный осадок сернокислого бария<sup>1</sup>.

Для открытия с в о б о д н о й карболовой кислоты мочу слабо подкисляют уксусной кислотой<sup>2</sup> и подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят нейтрализуют углекислым натрием, извлекают эфиром, поступая далее, как описано при общем ходе открытия.

Количественное определение в дистилляте производится, как выше описано (стр. 58).

*Открытие карболовой кислоты в воздухе.* При помощи аспиратора или пылесоса просасывают 100—200 л воздуха через промывные склянки с 10% раствором едкого натра. По окончании пропускания содержимое склянок сливают, склянки ополаскивают водой. Жидкость слабо подкисляют разведенной серной кислотой, подщелачивают углекислым натрием<sup>3</sup> и извлекают эфиром. По испарении эфира остаток испытывают, как ранее описано при общем ходе открытия.

При достаточном количестве паров карболовой кислоты (что видно по качественным реакциям), а также при пропускании через промывные склянки большого количества воздуха может быть произведено и количественное определение—титрованием (стр. 58).

### КРЕЗОЛЫ

Смесь трех изомеров крезоло (орто-, мета- и пара-) *трикрезол* представляет главную составную часть так называемой неочищенной карболовой кислоты, употребляемой для дезинфекции<sup>4</sup>. При обработке и надлежащих условиях трикрезола мыльным раствором получается *лизол*, на Западе часто являющийся причиной отравлений<sup>5</sup>.

Трикрезол дает все реакции карболовой кислоты, от которой отличается *почти полной нерастворимостью в воде* и более удушливым запахом, чем карболовая кислота.

<sup>1</sup> Фенол связывает серную кислоту в виде соли сернокислого эфира ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{K}$ ). При кипячении с соляной кислотой и происходит гидролиз этого соединения:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{K} + \text{HO} \cdot \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{HSO}_4\text{K}$ .

<sup>2</sup> *E. Baumann* (Zschr. Physiol. Chem., I, 69, 1877/78) показал, что при часовом нагревании с разведенной уксусной кислотой не происходит разложения фенилосерных кислот.

<sup>3</sup> Для превращения в соли летучих кислот, могущих быть в воздухе.

<sup>4</sup> *Hanlon* [Chem. Abstracts, 32 (18), 7135, 1938] описывает случай отравления коров и телят каменноугольным дегтем, который они лизали с телефонных столбов.

<sup>5</sup> В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины при исследовании содержимого желудка (1930) были найдены крезолы. Получение акта с обстоятельствами дела указало, что погибший имел при себе бутылку с креолином, который и послужил для самоотравления. В настоящее время креолин должен готовиться не из крезолов (+смоляное мыло), а из высших погонов каменноугольного дегтя, содержащих меньшие концентрации фенолов.



## БЕНЗОЛ (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

### Реакции и общий ход открытия

Вследствие сильной летучести и изменчивости в организме<sup>1</sup> в случае отравлений бензол обыкновенно уже не находят при перегонке внутренностей<sup>2</sup>.

Исследование на бензол перегона производится только в случае указаний в препроводительной бумаге, актах и пр. Перегон извлекают хлороформом<sup>3</sup> (по возможности меньшим количеством). Хлороформ отделяют, сушат прокаленным хлористым кальцием и сильно взбалтывают в течение часа с 10% раствором сухого азотнокислого аммония [(NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>] в концентрированной серной кислоте (удельного веса 1,84)<sup>4</sup>.

(Раствор азотнокислого аммония готовится растворением растертого сухого его порошка в серной кислоте при охлаждении.)

При этом вначале ощущается запах нитробензола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), переходящего затем в динитробензол:



Смесь по охлаждении выливают в воду, нейтрализуют аммиаком, сильно взбалтывают, отстаивают, отделяют хлороформ; кислый раствор повторно извлекают хлороформом.

Хлороформ фильтруют через сухой фильтр и испаряют во взвешенной чашечке или колбочке на водяной бане; остаток динитробензола [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], если можно, взвешивают.

Остаток растворяют в ацетоне и осторожно, по каплям (2—4), добавляют 5% раствор едкого натра: появляется сине-фиолетовое окрашивание<sup>5</sup>.

### Источники отравлений и токсикологическое значение

«Технический» бензол содержит обыкновенно примесь его гомологов (толуола и ксилолов). Широкое применение бензола в промышленности при его летучести сравнительно часто вызывает острые и хронические отравления при вдыхании его паров, приводившие иногда к смерти<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>4</sub>K (выводится с мочой).

<sup>2</sup> В последние годы (1943—1944) в лаборатории Московской областной судебно-медицинской экспертизы были случаи нахождения бензола в содержимом желудка лиц, погибших при употреблении бензола как заменителя спиртных напитков.

<sup>3</sup> При специальном испытании на бензол в приемник помещают хлороформ, в него опускают конец форштосса и охлаждают льдом. *Joachimoglu* (Biochem. Zschr., 70, 93, 1915) применяет четыреххлористый углерод.

<sup>4</sup> См. А. Степанов, Журнал прикладной химии, т. I, 195 (1924).

<sup>5</sup> Впервые сообщение об этом способе сделано на совещании II съезда по профессиональной гигиене в мае 1927 (А. Степанов).

<sup>6</sup> Из случаев, прошедших через нашу лабораторию, можно привести один, повлекший смерть двух рабочих: один из них обмазывал внутренность парового котла мастикой из пека (каменноугольной смолы), растворенного в «техническом» бензоле (содержащем гомологи бензола), слегка обогревая стенки. Пары бензола вызвали смерть его и его товарища, спустившегося к нему в котел.



## Открытие и количественное определение бензола в воздухе

Открытие и определение бензола производится так же, как и в случае нитробензола (см. стр. 49), так как при нитровании обоих получается динитробензол<sup>1</sup>.

### ТОЛУОЛ ( $C_6H_5 \cdot CH_3$ )

Имеет токсикологическое значение определение толуола наряду с бензолом.

О меньшей токсичности толуола по сравнению с бензолом (вероятно, вследствие частичного превращения в организме толуола в неядовитую бензойную кислоту) см. *S. Moskowitz, Ind. Bull. N.V. State Dep. Labor, 21, 113 (1942). Chem. Abstr., 36, 5282 (1942).*

### Определение паров бензола и толуола при совместном присутствии<sup>2</sup>

Метод основан на нитровании толуола до тринитротолуола в таких условиях, при которых бензол нитруется только до динитробензола. Тринитротолуол и динитробензол определяют колориметрически.

### Аппаратура

1. Газовые поглотители Полежаева малого образца или газовые пипетки емкостью 100—1 000 мл.
  2. Колбы Эрленмейера емкостью в 100—150 мл.
  3. Штатив с колориметрическими пробирками, при работе с бутаном пробирки с притертыми пробками.
  4. Микробюретка на 1 мл с делениями на 0,01 мл.
  5. Бюретки на 25 мл.
  6. Мерные колбы емкостью 25 и 50 мл.
  7. Делительные воронки с притертыми пробками.
  8. Аспиратор.
  9. Насос
  10. Вакуумметры
- } при заборе проб в эвакуированные пипетки.

### а) Ход определения при применении ацетона

### Реактивы

1. Поглотительный раствор—нитрующая смесь—10% раствор азотнокислого аммония в концентрированной серной кислоте удельного веса 1,84. Азотнокислый аммоний должен быть высушен при температуре не выше 80°.

<sup>1</sup> Сообщение об этом способе было сделано (А. Степанов) впервые на совещании при II съезде по профессиональной гигиене (май, 1927); в основу способа положена реакция Яновского, Рейценштейна и Штамма (Janowsky, Reitzenstein u. Stamm, Journ. praktische. Chem., 81, 1910) на ди- и тринитросоединения ароматического ряда.

<sup>2</sup> М. С. Быховская, Заводская лаборатория, № 1 (1945).



2. Стандартный раствор бензола в нитрующей смеси с содержанием 0,1 мг бензола в 1 мл.

3. Стандартный раствор толуола в нитрующей смеси с содержанием 0,1 мг толуола в 1 мл.

4. Аммиак 25%.

5. Едкий натр 40%.

6. Эфир диэтиловый.

7. Ацетон перегнанный.

8. Спирт этиловый.

9. 5% раствор едкого кали.

10. Разбавленная в 5 раз дистиллированной водой нитросмесь.

### Приготовление стандартного раствора бензола и толуола

В мерную колбу с притертой пробкой емкостью в 25 мл вносят 5 мл нитрующей смеси и взвешивают на аналитических весах; туда же прибавляют 0,05 мл бензола и снова взвешивают. Разница в весе дает навеску бензола. Раствор в мерной колбе ставят на 30 минут в кипящую водяную баню. По охлаждении доводят нитрующей смесью до метки. Из полученного раствора соответственным разбавлением готовят раствор, 1 мл которого содержит 0,1 мг бензола. Разбавление производится нитросмесью, разведенной в 5 раз дистиллированной водой. Стандартный раствор пригоден к работе в течение 6 месяцев.

Стандартный раствор толуола готовится аналогичным образом.

### Отбор пробы воздуха

Поглощение паров бензола и толуола из воздуха производят или аспирационным методом, или в эвакуированные пипетки.

При аспирационном методе отбора воздух просасывают через два последовательно соединенных поглотителя со скоростью 10—15 л в час. В каждый поглотитель наливают по 2 мл нитрующей смеси.

Общий объем протянутого воздуха зависит от концентрации. При концентрациях 0,01—0,05 мг на 1 л воздуха достаточно протянуть 1—5 л воздуха. Ввиду чувствительности метода большого объема воздуха пропускать не следует.

Наряду с аспирационным методом поглощение паров бензола и толуола можно производить в эвакуированные пипетки.

Отобранный в пипетку исследуемый воздух вытесняют десятикратным объемом воздуха в два поглотителя с нитрующей смесью. Пипетку подогревают над электрической плиткой.

### Анализ пробы

Пробы в поглотителях помещают в кипящую водяную баню на 30 минут. При этом толуол нитруется до тринитротолуола, а бензол до динитробензола. К обоим концам поглотителей присоединяются при помощи резиновой трубки в стык стеклянные трубки около 5 см длиной (чтобы не разбавить нитрационную смесь парами воды). По



охлаждении содержимое обоих поглотителей выливают в 12 мл дистиллированной воды и споласкивают каждый поглотитель дважды 2 мл воды в ту же колбу. Эта операция производится при охлаждении. Разбавленные водой пробы делятся точно пополам. В одной части определяется бензол, в другой — толуол.

**О п р е д е л е н и е б е н з о л а.** Проба нейтрализуется 40% едким натром (едкое кали применять нельзя) в присутствии лакмусовой или фенолфталеиновой бумаги. После доведения до нейтральной реакции добавляют избыток того же едкого натра в 0,5 мл и оставляют стоять на 30 минут. Раствор затем переносят в делительную воронку и извлекают эфиром два раза по 10 мл эфира. Эфирную вытяжку после отделения от солевого раствора через верх делительной воронки сливают в колориметрические пробирки через сухой фильтр. Отделение солевого раствора от эфирного надо производить весьма тщательно, так как оставшиеся капли солевого раствора мешают при дальнейшем анализе. Пробирки с эфирным раствором помещают в подогретую до 35° водяную баню для испарения эфира. Можно производить отгонку эфира и при температуре его кипения; для этого закрывают пробирку притертой насадкой, которую присоединяют к холодильнику. В этом случае испарение эфира происходит значительно быстрее — 5—10 минут. Кроме того, отогнанный эфир может быть снова использован для работы. После испарения эфира остаток растворяют в 10 мл ацетона. Для анализа берут 5 мл. Приготавливают при тщательном взбалтывании из микробюретки 0,05 мл 5% едкого кали. Колориметрирование со шкалой производят через 10 минут. Чувствительность — 0,005 мг бензола в объеме 5 мл.

**О п р е д е л е н и е т о л у о л а.** Вторая часть пробы нейтрализуется 25% аммиаком до слабо щелочной реакции по лакмусовой или фенолфталеиновой бумажке. Нейтрализацию производят медленно, при охлаждении, из бюретки. Нейтрализованная проба переносится в делительную воронку и извлекается два раза по 10 мл эфира. Эфирную вытяжку точно так же, как и при определении бензола, отделяют от солевого раствора и в колориметрической пробирке испаряют эфир.

Определение тринитротолуола можно производить: 1) в спиртовом растворе со щелочью, 2) в растворе ацетона с 25% аммиаком.

1. Остаток растворяют в 10 мл этилового спирта. Для анализа берут 5 мл и прибавляют, при тщательном взбалтывании, из микробюретки 0,05 мл 3% едкого кали. Получается фиолетовая нарастающая с концентрацией окраска. Колориметрирование со шкалой производится через 10 минут. Чувствительность — 0,005 мл толуола в 5 мл. Динитробензол этой реакции не дает.

Второй способ определения тринитротолуола в растворе ацетона с аммиаком возможен лишь тогда, когда концентрация бензола превышает концентрацию толуола менее чем в 20 раз.

2. Остаток растворяют в 10 мл ацетона. Для анализа берут 5 мл и при взбалтывании прибавляют 0,5 мл 20% аммиака. Получается сиреневая окраска; через 5—10 минут окраска переходит в розовато-



оранжевую. Последовательность шкалы при этом не нарушается. Колориметрирование со шкалой производят через 20 минут. Чувствительность—0,005 мг толуола в 5 мл.

### Приготовление стандартной шкалы бензола и толуола

Параллельно с обработкой проб готовят стандартную шкалу. В ряд колб Эрленмейера наливают из бюретки 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора бензола или толуола (с содержанием 0,1 мг в 1 мл), доводят до 24 мл нитросмесью, разбавленной в отношении 1 : 5 водой, и при охлаждении подвергают точно такой же обработке, как и пробы бензола и толуола. Прибавление щелочи в пробу и шкалу производится одновременно.

Отработанный ацетон перегоняют, после чего он опять пригоден для анализа (качественная проба на динитросоединения со щелочью).

### б) Ход анализа при применении бутанона

#### Реактивы

1. Поглотительный раствор—нитросмесь готовится, как выше указано, при работе с ацетоном.
2. Стандартные растворы бензола и толуола.
3. 40% раствор едкого натра.
4. 25% аммиак
5. Метил-этил-кетон (бутанон) перегнанный.
6. Спирт этиловый.
7. Нитросмесь, разбавленная в отношении 1 : 3 дистиллированной водой.

Приготовление стандартного раствора и отбор пробы воздуха производят так же, как и при работе с ацетоном.

#### Анализ пробы

Пробы точно так же, как и при определении ацетона, нагреваются в течение 30 минут в кипящей водяной бане. По охлаждении содержимое обоих поглотителей выливается в 4 мл дистиллированной воды и 2 мл воды каждый поглотитель дважды споласкивают в ту же колбу. Разбавленные водой пробы делятся пополам. В одной части определяется бензол, в другой—толуол.

Определение бензола. Пробу нейтрализуют 40% едким натром (едкое кали применять нельзя) с избытком щелочи в 0,5 мл и оставляют стоять на 30 минут. Раствор в колбочке подогревают на водяной бане до 30—35° и переносят в делительную воронку, где производят извлечение динитробензола 10 мл бутанона. Бутаноновый раствор после отделения от солевого раствора через верх делительной воронки вливают в колориметрические пробирки с притертыми пробками и энергично взбалтывают с 1 мл 40% едкого натра; через 30 минут производят колориметрирование со шкалой. Чувствительность—0,002 мг бензола в 10 мл.

О п  
зывается  
лизован  
тринит  
делите  
тертым  
прибав  
Получа  
Чувс  
обработ  
Дини  
цветную  
вивале  
Поэтому  
тогда, к  
цию тол  
Отра  
вергае  
(качест

ХЛ

При  
в дистил  
При бол  
прибавл  
ление за

CCl<sub>4</sub>·CH

1. В  
ют неско  
ют неско  
кипящей  
(с желты  
хлорала

При  
дуктов о  
Поэтому  
чество ре

Данн  
аналого  
стый уг



О п р е д е л е н и е т о л у о л а. Вторая часть пробы нейтрализуется 25% аммиаком (избытка аммиака нужно избегать). Нейтрализованную пробу переносят в делительную воронку и извлекают тринитротолуол 10 мл бутанона. Бутаноновый раствор через верх делительной воронки вливают в колориметрические пробирки с притертыми пробками и взбалтывают с 1 мл 25% аммиака. Через 20 минут прибавляют 1 мл этилового спирта и колориметрируют со шкалой. Получаются розовато-желтые окраски, нарастающие с концентрацией.

Чувствительность—0,002 мг толуола в 10 мл. Стандартные шкалы обрабатываются параллельно и в аналогичных условиях с пробами.

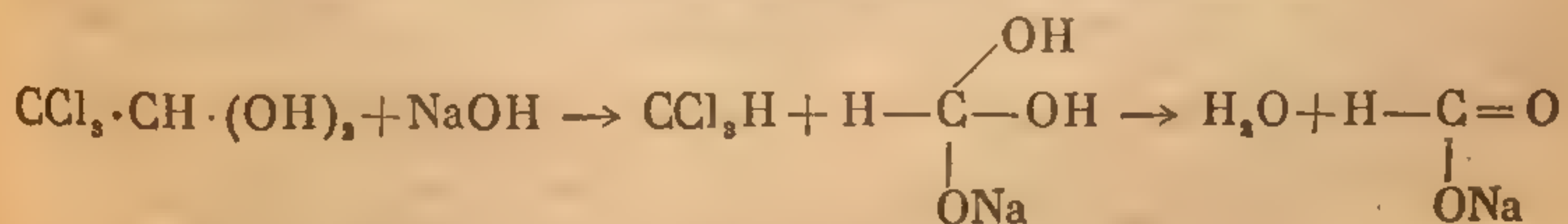
Динитробензол в растворе бутанона с аммиаком дает также цветную реакцию, но чувствительность ее в 20 раз меньше, чем от эквивалентного количества тринитротолуола (в пересчете на толуол). Поэтому при работе с бутаноном определение толуола возможно лишь тогда, когда концентрация бензола в воздухе превышает концентрацию толуола менее чем в 20 раз.

Отработанный бутанон после отделения от раствора щелочи подвергается перегонке, после чего опять применяется для работы (качественная проба на динитросоединения со щелочью).

## ХЛОРОФОРМ ( $\text{CCl}_3\text{H}$ ) И ГИДРАТ ХЛОРАЛА [ $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ ]

### Реакции и общий ход открытия

При больших количествах хлороформа (что встречается редко) в дистилляте заметны капли хлороформа и ощущается его запах. При больших количествах гидрата хлорала (также редкие случаи) прибавление едкой щелочи и очень слабое нагревание вызывают появление запаха и даже образование капель хлороформа:



### Общие реакции хлороформа и гидрата хлорала.

1. В нескольких кубических сантиметрах дистиллята растворяют несколько кристаллов резорцина (метадиоксибензола), прибавляют несколько капель раствора едкого натра (10%) и нагревают на кипящей водяной бане: появляется розовое или красное окрашивание (с желтым оттенком), смотря по количеству хлороформа или гидрата хлорала. Иногда наблюдается желто-зеленая флюоресценция.

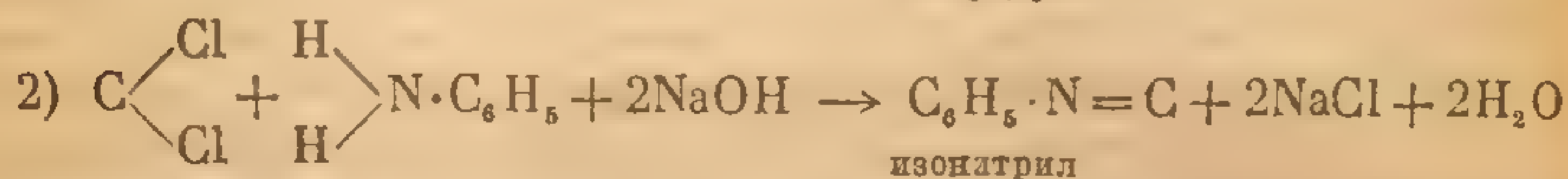
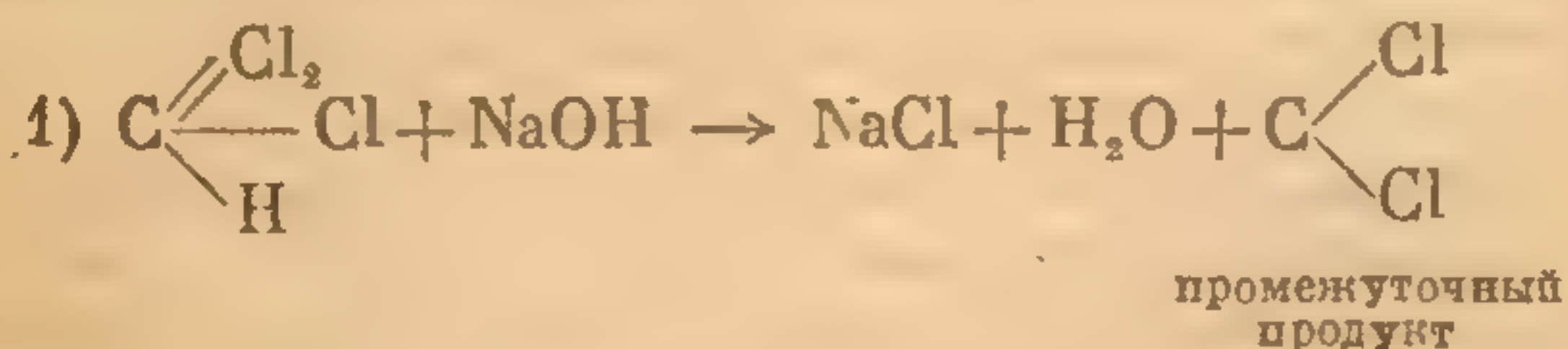
При большом количестве резорцина и избытке щелочи зеленый цвет продуктов окисления резорцина может маскировать слабую розовую окраску. Поэтому при быстром позеленении жидкости опыт повторяют, уменьшив количество резорцина.

Данную реакцию, кроме хлороформа и гидрата хлорала (и их аналогов—бромформа и гидрата бромала), дают: четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ), формальдегид ( $\text{CH}_2\text{O}$ —формалин) и муравьи-

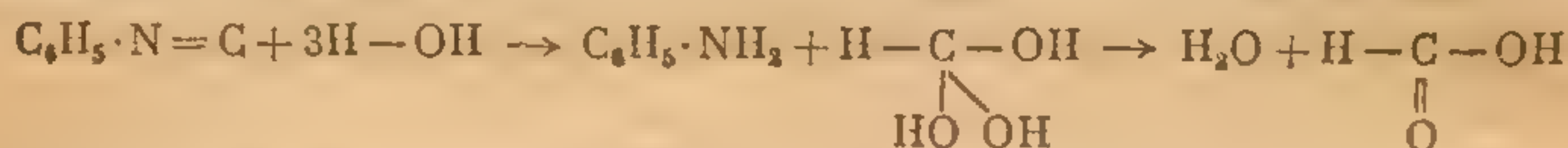


ная кислота ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ). Поэтому только *стригательный* результат этой чрезвычайно чувствительной реакции имеет решающее значение.

2. Часть дистиллята (например, 2—4 см<sup>3</sup>) кипятят с 1—2 каплями анилина и 10 см<sup>3</sup> спиртового раствора едкого натра (или алкоголята) до выпадения осадка или мути ( $\text{NaCl}$ ), при этом ощущается характерный, очень неприятный запах *изонитрила*:



Для уничтожения запаха следует прибавить разведенной серной кислоты до кислой реакции и прокипятить: происходит гидролиз—процесс, обратный образованию изонитрила:



Восстанавливается анилин, и получается муравьиная кислота.

Эту реакцию, кроме хлороформа и гидрата хлорала (и их аналогов), дает четыреххлористый углерод.

3. Часть дистиллята нагревают с алкоголятом натрия в пробирке (еще лучше—в колбочке с восходящим холодильником). Жидкость по *охлаждению* подкисляют разведенной азотной кислотой и добавляют азотнокислого серебра. Появление осадка или мути (галонидного серебра) характерно для летучих галонидных соединений ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CHI}_3$  и  $\text{CCl}_4$ )<sup>1</sup>.

Предварительно убеждаются, что сам дистиллят не дает осадка от азотнокислого серебра (не содержит ионов галогена).

Цвет образзовавшегося галонидного серебра сравнивают с полученными в пробирках осадками хлористого, бромистого и иодистого серебра и таким образом решают вопрос о наличии хлористого серебра, следовательно, о возможности наличия хлороформа (гидрата хлорала) и четыреххлористого углерода.

Наличие бромистого серебра в связи с вышеописанными двумя реакциями дает указание на присутствие бромформа и гидрата бромала (малодоступных и обыкновенно не фигурирующих в качестве «яда»).

Получение иодистого серебра вместе с положительными результатами первых двух реакций дает указание на *иодоформ*. О его нахождении дает указание и характерный запах, и получение в дистилляте осадка иодоформа (при микроскопическом исследовании—характерные шестиугольные таблички, звездочки и т. д.); этим окончательно решается данный вопрос.

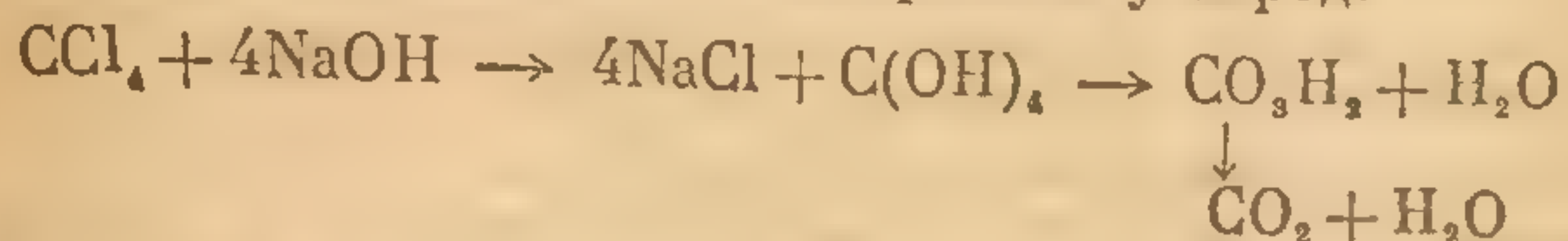
<sup>1</sup> Галонидные соединения, как, например, хлористый, бромистый и иодистый метил и др., не дают первой и второй реакции, а кроме того, и не фигурируют у нас в настоящее время в качестве ядов (о  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ — $\text{C}_2\text{HCl}_3$  см. стр. 71).



Далее, проба на *восстанавливающую* способность дестиллята дает возможность исключить четыреххлористый углерод, ее не дающий<sup>1</sup>.

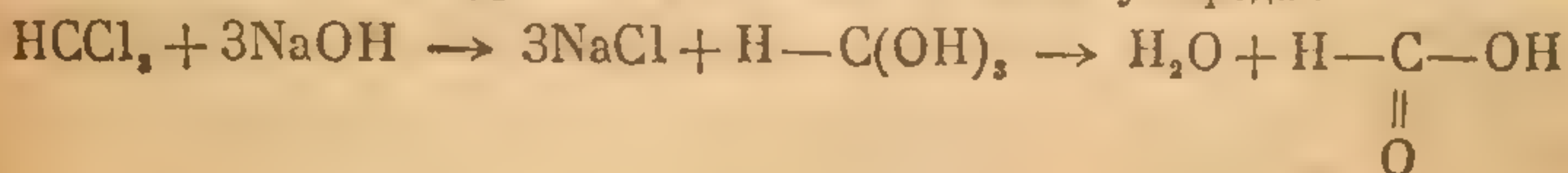
4. Часть перегона смешивают с избытком едкого натра, добавляют по каплям раствора сернокислой меди ( $\text{CuSO}_4$ ) до начала образования осадка и нагревают до кипения: при наличии хлороформа (и гидрата хлорала), а также летучих альдегидов (например, формальдегида, ацетальдегида и т. д.) получается желтый осадок гидрата закиси меди или красный осадок закиси меди.

Этой реакции не дает четыреххлористый углерод:



Формальдегид, ацетальдегид и другие восстанавливающие вещества исключаются реакцией образования хлористого серебра.

Восстанавливающую способность хлороформа можно объяснить промежуточным образованием муравьиной кислоты и окиси углерода<sup>2</sup>.



Таким образом, на основании четырех реакций приходят к доказательству наличия хлороформа и гидрата хлорала.

Для отличия их друг от друга дестиллят извлекают эфиром. Вытяжку испаряют при комнатной температуре досуха. Следы остатка обрабатывают небольшим количеством воды и с раствором производят все вышеописанные реакции. *Положительный* их результат укажет на *гидрат хлорала*, представляющий собой твердое тело; хлороформ улетучится с эфиром.

### Количественное определение

Дестиллят (перегонку производят до тех пор, пока 1—2 капли не перестанут давать реакции с резорцином и едким натром) помещают в колбу, снабженную восходящим холодильником<sup>3</sup>. Верхний конец холодильника затыкается пробкой с исходящей трубкой, нижний конец которой опущен в колбочку со спиртовым раствором *алкоголята натрия* (для предохранения от улетучивания следов хлороформа). К дестилляту прибавляют избыток 10% раствора *алко-*

<sup>1</sup> Случаев смертельных отравлений четыреххлористым углеродом у нас не наблюдалось до времени Отечественной войны. В 1941 г. был случай отравления 30 человек, пивших четыреххлористый углерод вместо водки (данные Института судебной медицины СССР). Возможны профессиональные отравления им (см. Гигиена труда, № 12, 1925).

<sup>2</sup> При большей концентрации щелочи.

<sup>3</sup> Лучше всего «шариковый» или с рядами вдавлений на форштоссе для увеличения охлаждающей поверхности.



голята натрия и 1 час нагревают на водяной бане<sup>1</sup>. По окончании реакции содержимое предохранительной колбочки нагревают, охлаждают и смешивают с дестиллятом<sup>2</sup>. Из дестиллята спирт<sup>3</sup> отгоняют, охлаждают и жидкость *осторожно (при охлаждении)* подкисляют разведенной азотной кислотой и определяют количество хлора (уже в виде ионов) весовым путем—осаждением азотнокислым серебром или титрованием по Фольгарду (n/10 или n/100 раствором азотнокислого серебра), смотря по количеству хлороформа (гидрата хлорала); о количестве хлороформа судят по качественным реакциям.

При малых количествах гидрата хлорала (хлороформа) удобно колориметрическое определение: применение реакции с резорцином и едкой щелочью и сравнение со стандартными растворами, приготовленными из раствора хлорала. Одновременность проведения реакции со стандартными растворами и испытуемой жидкостью и полное тождество условий для этих реакций гарантируют правильность определения<sup>4</sup>.

### Источники отравлений и токсикологическое значение

Хлороформ, а еще чаще гидрат хлорала, служил орудием отравлений. Перед первой мировой войной (1914) в Москве почти не было недели, когда бы к нам не присылали внутренностей отравленных лиц, преимущественно мелких торговцев, прасолов, зажиточных крестьян, погибших на железных дорогах, в трактирах, пивных. Обычно отравление осуществлялось путем подмеси к пиву гидрата хлорала. При задержании виновных у них часто находили маленькие склянки (в 15—30 см<sup>3</sup>) с 50—60% раствором гидрата хлорала («малинка на глицерине»<sup>5</sup>, как называли его в преступном мире<sup>6</sup>).

Иногда смерть от хлороформа происходит при врачебном наркозе<sup>7</sup>. В этих случаях часто уже не удается открыть хлороформ в частях внутренностей<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> А. Степанов, К вопросу о количественном определении хлороформа, Фармацевт, 1902.

<sup>2</sup> Предварительно несколько капель жидкости из предохранительной колбочки нейтрализуют разведенной азотной кислотой и смешивают с азотнокислым серебром. При появлении мути жидкость смешивают с дестиллятом; в противном случае содержимое предохранительной колбочки оставляется.

<sup>3</sup> До полного удаления спирта нужно было бы отогнать две трети жидкости, но достаточно отогнать только большую часть спирта.

<sup>4</sup> А. А. Троицкая (Труды областного Научно-исследовательского института судебной экспертизы Ивановской промышленной области, Иваново, 1934) нашла, что предел чувствительности реакции с резорцином—0,25 мг хлороформа в пробе (при кипячении, при количестве резорцина 0,1 г в пробе).

<sup>5</sup> Повидимому, название дано вследствие сиропообразной консистенции раствора.

<sup>6</sup> Следователи иногда так и писали в препроводительной бумаге: «Обвиняемый показал, что посадил купца на малинку»...

<sup>7</sup> Особенно при содержании в хлороформе продуктов его разложения: хлора, хлористого водорода и фосгена (см. исследование чистоты хлороформа в Фармакопее).

<sup>8</sup> Возможно, что вследствие того, что для исследования присылают слишком малое количество мозга и не присылают крови (кроме небольшого количества ее в органах), которые главным образом и фиксируют хлороформ.



За время войны (1941—1944 гг.) наблюдались случаи применения хлороформа (по данным лаборатории Московской областной судебно-медицинской экспертизы) в качестве заменителя спиртных напитков, понятно, со смертельным исходом. Гидрат хлорала, вследствие процессов гниения в трупе, довольно быстро уничтожается<sup>1</sup>.

По вопросу о продолжительности сохранения хлороформа в трупе существуют противоречивые данные. Так, Гадамер указывает, что, благодаря летучести, хлороформ быстро исчезает<sup>2</sup>. С другой стороны, Анджиолани<sup>3</sup> и другие указывают на сравнительно продолжительное сохранение хлороформа в трупе.

### ХЛОРИСТЫЙ ЭТИЛЕН (ДИХЛОРЭТАН, ХЛОРИД ЭТИЛЕНА) $C_2H_4 \cdot Cl_2$ И ТРИХЛОРЭТИЛЕН $C_2HCl_3$

Малая растворимость этих препаратов обуславливает часто выделение их в перегоне в виде капель, редко в виде слоя.

1. При возможности отделения производится определение температуры их кипения. Хлористый этилен кипит при  $84^\circ$ , трихлорэтилен при  $87^\circ$ <sup>4</sup>.

Технический хлористый этилен содержит примесь трихлорэтилена.

2. Запах хлористого этилена напоминает запах хлороформа, но менее сильный, чем у последнего.

3. Оба препарата дают реакцию отщепления органически связанного хлора при действии алкоголята натрия (стр. 68, реакция 3-я). Оба препарата трудно омыляются водным раствором NaOH и отщепляют хлор при действии алкоголята натрия, требуя продолжительного кипячения. Поэтому лучше смешать часть перегона с четырьмя объемами алкоголя и действовать металлическим натрием, что ведет к полному отщеплению хлора<sup>5</sup>.

4. Оба препарата не дают реакции образования изонитрила (стр. 68, реакция вторая)<sup>6</sup>.

2 см<sup>3</sup> перегона (или раствора) смешивают с 1 см<sup>3</sup> пиридина (химически чистого) и приливают слой 50% раствора едкого натра. Погружают пробирку в нагретую до  $70^\circ$  водяную баню на 1 минуту. Трихлорэтилен вызывает образование фиолетового пигмента, растворяющегося в пиридине, что может служить и для количественного сравнения со стандартами. Чувствительность—0,001 мг. Этиловый алкоголь мешает этой реакции. Хлороформ, бромформ, йодоформ, гидрат хлорала, дихлорэтилен, тетра- и пентахлорэтан также дают вышеописанные реакции.

<sup>1</sup> Так, в одном случае заведомого отравления гидратом хлорала летом спустя месяц лежания трупа в могиле во внутренностях не было найдено следов гидрата хлорала, что повело к опротестованию акта исследования со стороны судебных властей (1910).

<sup>2</sup> J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 5 Aufl., 281, 1924.

<sup>3</sup> Angiolani, Chem. Zentralblatt, 11, 169, 1891.

<sup>4</sup> Капли жидкости помещают в узкую пробирку, снабженную корковой пробкой со вставленным термометром и с боковыми вырезами (для выпуска паров). Предполагаемая точка кипения на термометре должна быть в парах жидкости. О с т о р о ж н о, постепенно нагревают с н и з у пробирку и наблюдают поднятие температуры от паров.

<sup>5</sup> А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1905.

<sup>6</sup> Открытие трихлорэтилена—A. Bruning u. M. Schnetku, Arch. Gewerbepath. u. Gewerbehyg., 4, 190, 1933.

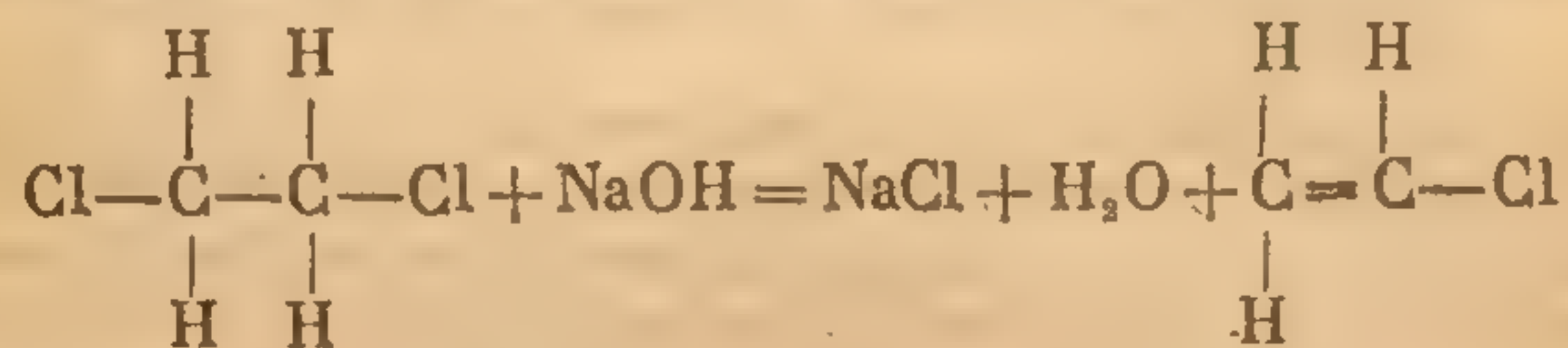


санную реакцию. Не дают окрашивания: *хлористый этилен* ( $C_2H_4Cl_2$ ), хлоргидрин этилена [ $C_2H_4(OH)Cl$ ], хлористый этил и гексахлортан. Реакция зависит от температуры и концентрации раствора едкого натра. Произведя опыты над животными, авторы приводят данные о распределении трихлорэтилена по отдельным органам: наибольшие количества найдены в печени и в желудке.

5. Реакцией на хлористый этилен может быть разница в количестве хлора, отщепляемого двумя способами:

I. Действием металлического натрия на алкогольный раствор отщепляется два атома хлора:  $C_2H_4Cl_2 + 4H \rightarrow C_2H_6 + 2HCl$  (водород выделяется при действии металлического натрия на алкоголь).

II. Действием *готового* алкоголята натрия, или алкогольного раствора  $NaOH$  (отщепляется только один атом хлора):



(на атом хлора при двойной связи  $NaOH$  не действует).

*В о с п р о и з в е д е н и е*<sup>1</sup>. I. 2 см<sup>3</sup> перегона смешивают с 10 см<sup>3</sup> алкоголя (при нагревании на водяной бане с восходящим холодильником) и прибавляют маленькими кусочками 0,5 г металлического натрия. По окончании реакции и охлаждении разбавляют дистиллированной водой, *осторожно* подкисляют разведенной азотной кислотой и доводят дистиллированной водой до определенного объема.

II. 2 см<sup>3</sup> перегона смешивают с 10 см<sup>3</sup> спиртового раствора алкоголята, *предварительно* свеженприготовленного из 0,5 г металлического натрия, и нагревают на водяной бане, как при реакции I.

Разбавляют дистиллированной водой, подкисляют разведенной азотной кислотой, доводят дистиллированной водой до объема жидкости при первой реакции. К обеим жидкостям реакции I и II прибавляют равные объемы раствора нитрата серебра и, перелив жидкость в одинаковые цилиндры, сравнивают мути в обоих цилиндрах.

При  $C_2H_4Cl_2$  муть в жидкости от реакции I вдвое больше, чем в жидкости от реакции II (2 : 1).

Когда качественное отщепление хлора дает с  $AgNO_3$  выпадение  $AgCl$ , более интенсивное, чем муть, перегон соответственно разбавляют дистиллированной водой или производят *количественное* определение хлора по *двум* способам: для реакции I при действии металлического натрия и алкоголя<sup>2</sup>, с последующим определением хлора по Фольгарду; для реакции II подобно определению хлора при хлороформе (стр. 68).

<sup>1</sup> Данные лаборатории МОММЭ (А. Степанов, А. И. Федорова и М. П. Трофимова, публикуется впервые).

<sup>2</sup> А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1905. Н. Н. Меншуткин, Аналитическая химия. Определение галогенов в органических соединениях (последнее издание).



## Токсикологическое значение

В промышленности стали широко применяться хлористый этилен и трихлорэтилен в качестве растворителей; хлористый этилен при «химической» чистке ряда предметов<sup>1</sup>, что сделало его доступным широким массам.

В судебнохимической практике отмечены многочисленные случаи отравления людей, воспользовавшихся хлористым этиленом в качестве заменителей спиртных напитков (особенно в военное время) и отравлений животных вследствие их лечения трихлорэтиленом<sup>2</sup>. Приводят случай отравления парами трихлорэтилена<sup>3</sup>, повлекшего смерть. У нас наиболее распространенным является хлористый этилен. При нахождении в перегонке вещества с органически связанным хлором только в виде следов приходится делать заключение «о нахождении хлорсодержащего органического вещества, каким мог быть хлористый этилен» (при отсутствии галондосоединений, имеющих специфические реакции, как хлороформ, и т. д.). Хлористый этилен и трихлорэтилен могут дать повод к профессиональным отравлениям<sup>4</sup>.

Трихлорэтилен применяется для извлечения масел и жиров: были случаи нахождения его в маслах [Annal. chim. appl., 27, 497 (1937); Chem. abstr., 32, 6178 (1938)].

## СЕРОУГЛЕРОД

(CS<sub>2</sub>)

Исследование на сероуглерод производится при характерном запахе дистиллята и, понятно, соответствующих обстоятельствах дела<sup>5</sup>.

### Реакции

1. Часть дистиллята нагревают на водяной бане с избытком насыщенного алкогольного раствора аммиака и выпаривают. При

<sup>1</sup> Делались попытки применить в быту под названием «антипятноль».

<sup>2</sup> Трихлорэтилен применяется в качестве глистогонного средства у животных, что может вести к отравлениям (при отсутствии последующей дачи слабительного). В судебнохимическое отделение Государственного научно-исследовательского института судебной медицины были доставлены образцы «трихлорватерского института судебной медицины были доставлены образцы «трихлорэтилена» для определения идентичности образцов двух полученных. Образцы оказались идентичными и представляли смесь ди- и трихлорэтиленов (1938). Было произведено определение точек кипения и содержания хлора; последнее проводилось по отщеплению хлора при действии металлического натрия на раствор навески препарата в этиловом алкоголе (по А. Степанову, Журнал русского физико-химического общества, 1905 г.).

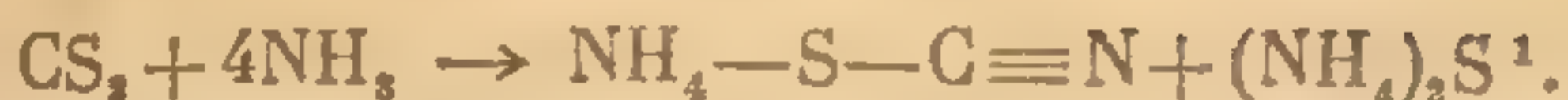
<sup>3</sup> Brünig, Samml. Verg. Väll, Bd. 2, Lict., 19, S. 219.

<sup>4</sup> Определение трихлорэтилена в воздухе см. Hugh M. Barret, Journ. Ing. Hug. a. Tox. Pk., 18, 341 (1936). Применение реакции с пиридином и 50% раствором едкого натра.

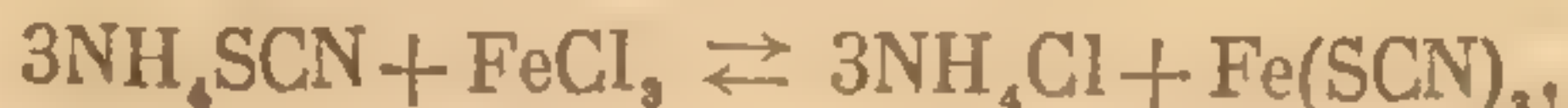
<sup>5</sup> Нами в течение более трех десятков лет судебнохимической работы не наблюдалось смертельных отравлений сероуглеродом, но хронические отравления могут иметь место на соответствующих производствах.



этом образуется роданистый аммоний:

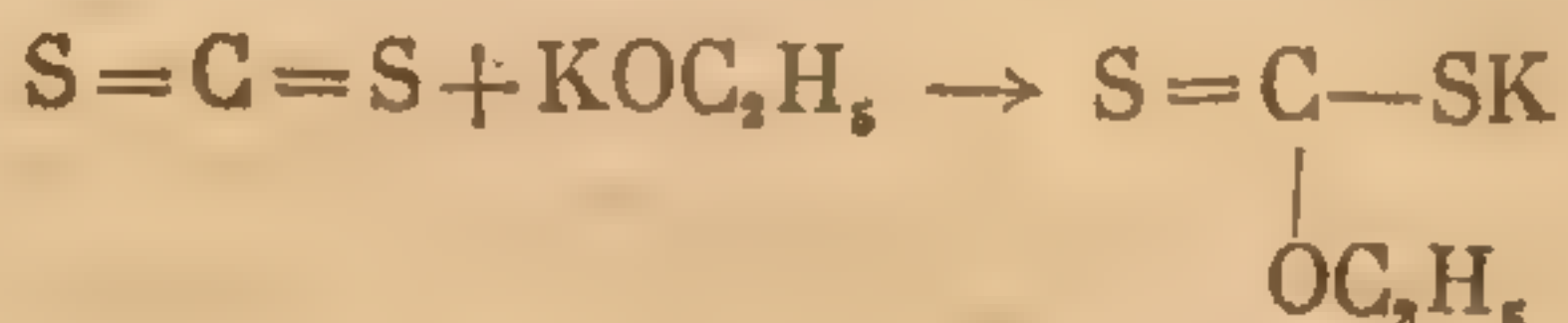


Добавление при слабом подкислении разведенного раствора хлорного железа дает красное окрашивание:

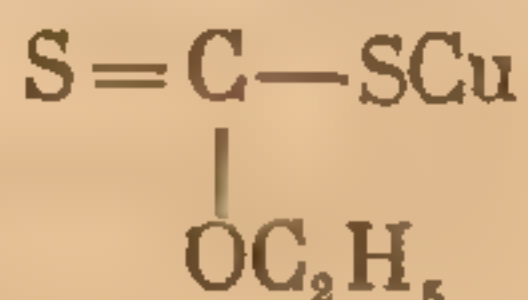


Для проверки равный объем дестиллята нейтрализуют едким натром, выпаривают без добавления других реактивов и следы остатка испытывают хлорным железом на роданистую кислоту.

2. Несколько кубических сантиметров дестиллята сильно взбалтывают с тройным объемом насыщенного алкогольного раствора едкого кали (или алкоголята натрия), причем образуется соль ксантогеновой кислоты:



Жидкость слабо подкисляют уксусной кислотой и добавляют каплю раствора сернокислой меди: получается бурочерный осадок ксантогената окиси меди, переходящий скоро в желтый ксантогенат закиси меди:



### Источники отравлений и токсикологическое значение

Сероуглерод часто вызывает острые и хронические отравления на производствах, где он применяется в качестве растворителя (на фабриках резиновых изделий, при вулканизации каучука)<sup>2</sup>.

Многие авторы, например, Леман<sup>3</sup>, указывают, что при содержании 1 мг сероуглерода в 1 л воздуха уже наступает отравление. Поэтому большое значение имеют количественные определения сероуглерода в воздухе рабочих помещений.

<sup>1</sup> Ход реакции можно представить так:

1)  $\text{S}=\text{C}=\text{S} + \text{HNNH}_2 \rightarrow \text{S}=\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{SH} \rightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{H} + \text{H}_2\text{S},$

2)  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}\equiv\text{C}-\text{SNH}_4,$

3)  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S}.$

<sup>2</sup> Landenheimer, Die Schwefelkohlenstoffvergiftungen der Gummiarbeiter, 1899; J. Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 87, 246, 1911; K. B. Lehmann, Arch. Hyg., 20, 56, 74 (26—76), 1894; E. Harmsen, Viertel jahrschr. ger. Med., 30, 422, 149, 1905.

<sup>3</sup> Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 251, 1923.



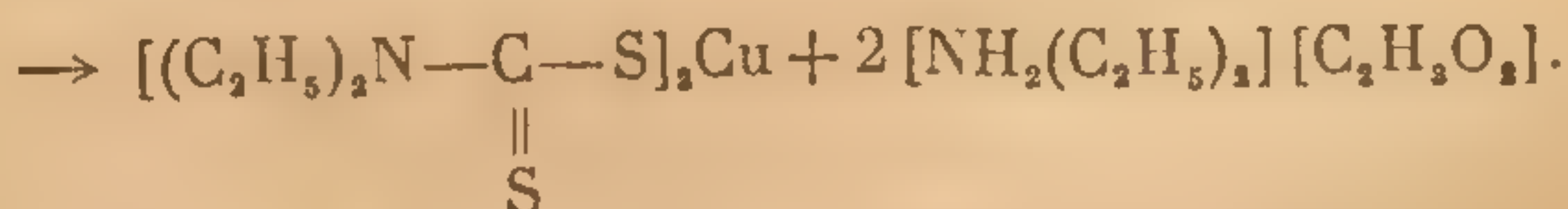
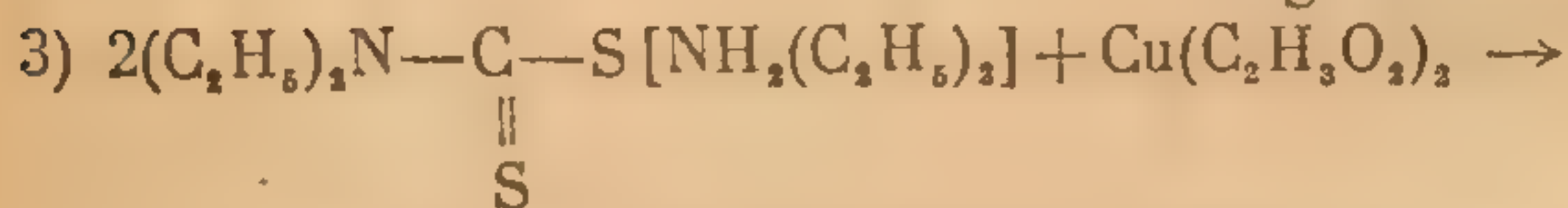
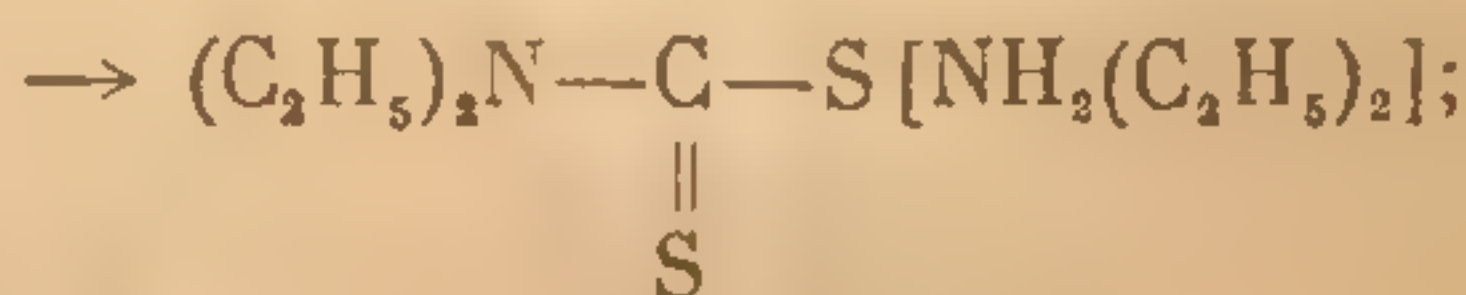
## Открытие сероуглерода при профессиональных отравлениях

Качественно сероуглерод в воздухе легко узнается уже по запаху. Нижеприведенные количественные испытания, ввиду их специфичности, являются одновременно и доказательством наличия сероуглерода.

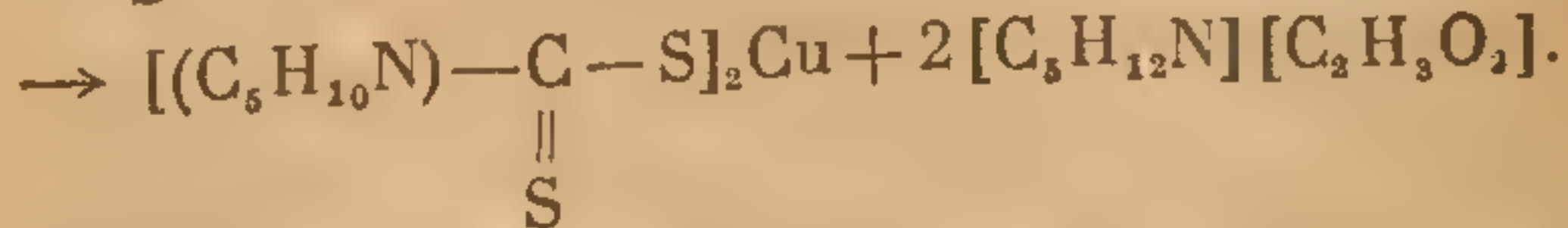
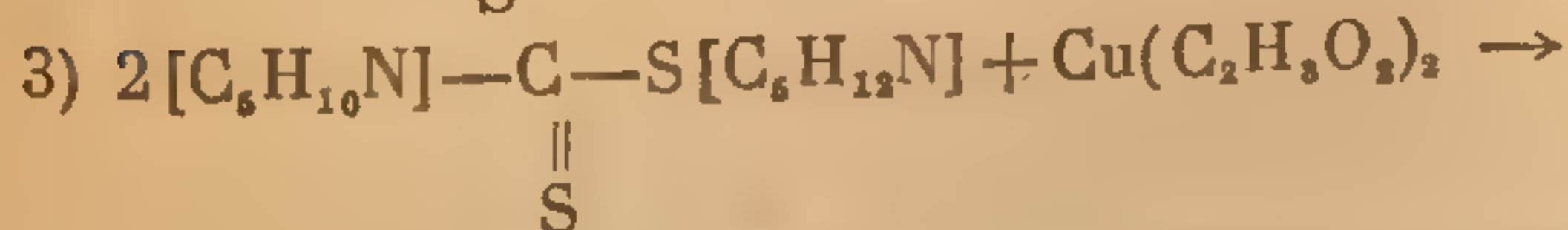
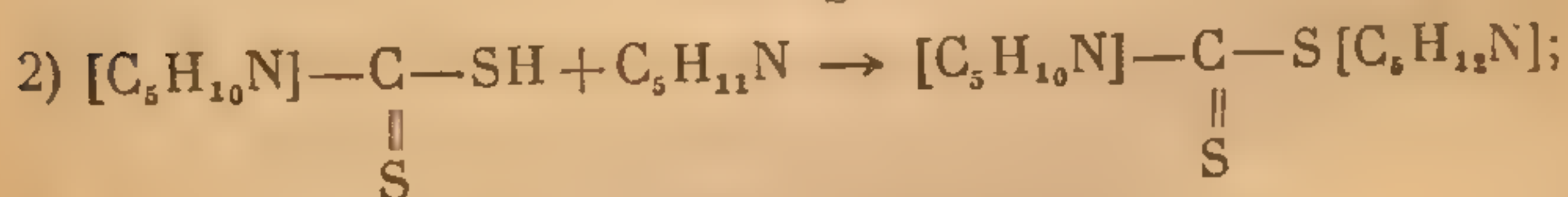
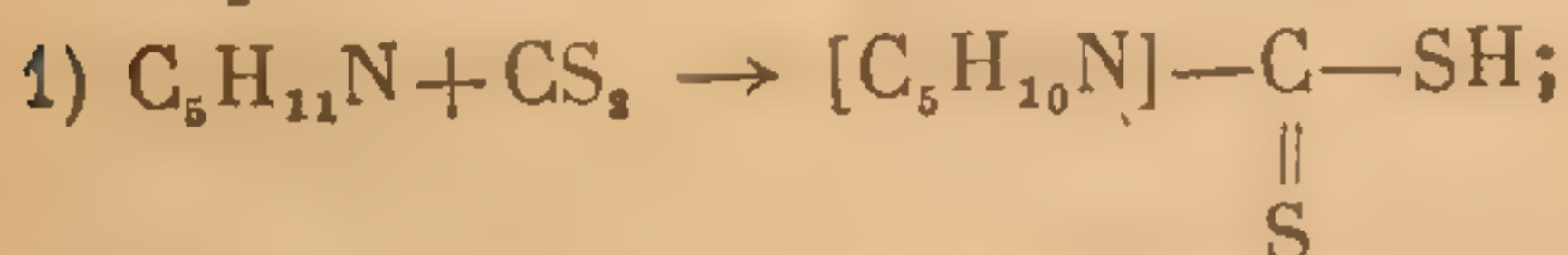
### Колориметрическое определение сероуглерода в воздухе<sup>1</sup>

Метод основан на образовании желтого окрашивания при действии уксуснокислой меди на соединение сероуглерода с диэтиламино́м или пипериди́ном в спиртовом растворе.

Уравнения реакции с диэтиламино́м:



Уравнения реакции с пипериди́ном:



Реактивы. 1. Поглотительный раствор для сероуглерода—1,5% спиртовой раствор диэтиламина (или пиперидина).

2. Стандартный раствор А сероуглерода в 1,5% спиртовом растворе диэтиламина (или пиперидина) с содержанием 0,1 мг в 1 см<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит М. Нифонтовой.



или стандартный раствор Б с содержанием 0,01 мг в 1 см<sup>3</sup>. Стандартный раствор А готовится следующим образом: в мерную колбу (на 50 см<sup>3</sup>) наливают 20—30 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, взвешивают колбу на аналитических весах (записывая вес), затем сюда же вносят пипеткой 1 каплю сероуглерода и снова взвешивают. В зависимости от веса капли сероуглерода раствор разводят так, чтобы 1 см<sup>3</sup> его содержал 0,1 мг. Раствор Б готовится путем десятикратного разведения раствора А.

3. 0,05% спиртовой раствор уксуснокислой меди.

*Забор проб.* Испытуемый воздух просасывается через 3 газовых поглотителя, содержащих по 15 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, со скоростью 20 л в час. Литраж—в зависимости от концентрации сероуглерода в воздухе (не менее 5 л и не более 30 л).

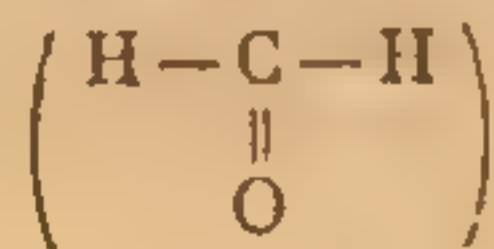
*Анализ.* Из каждого поглотителя отдельно берется по 5 см<sup>3</sup> пробного раствора или при наличии больших количеств CS<sub>2</sub> в воздухе—соответственно меньше.

Одновременно в колориметрические пробирки вносят стандартный раствор А в количествах от 0,1 до 1 см<sup>3</sup>, при наличии незначительных количеств CS<sub>2</sub>—стандартный раствор Б, тоже в количествах от 0,1 до 1 см<sup>3</sup>.

Доводят объем жидкости во всех колориметрических пробирках со стандартами и пробами (если было взято меньше 5 см<sup>3</sup> пробного раствора) до 5 см<sup>3</sup> поглотительным раствором, т. е. 1,5% спиртовым раствором диэтиламина. Затем в стандарты и пробы прибавляют по 0,5 см<sup>3</sup> спиртового 0,05% раствора уксуснокислой меди: тотчас же появляется желтое окрашивание, интенсивность которого соответствует количеству CS<sub>2</sub>. Все пробирки встряхивают и колориметрируют.

Сероводород дает реакцию со спиртовым раствором диэтиламина, поэтому H<sub>2</sub>S должен быть предварительно поглощенным или водным раствором щелочи, или раствором Полежаева (при одновременном определении H<sub>2</sub>S и CS<sub>2</sub>—см. определение сероводорода, стр. 283).

#### ФОРМАЛЬДГИД



#### Реакции

При более или менее значительных количествах формальдегида дистиллят обладает удушливым характерным запахом<sup>1</sup>.

1. *Реакция с кодеином и концентрированной серной кислотой.* Часть перегона (обыкновенно 1 см<sup>3</sup>) смешивают с 5 частями концентрированной серной кислоты, охлаждают и добавляют раствор 0,005 г кодеина в 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты: появляет-

<sup>1</sup> Значительное количество формальдегида в перегоне наводит на мысль о консервировании объекта формалином и заставляет пересмотреть все обстоятельства дела и протоколы вскрытия, чтобы отметить это по существу «преступное» консервирование (см. Предварительные испытания, стр. 28).



ся фиолетовое окрашивание (от красно-фиолетового до сине-фиолетового и даже синего<sup>1</sup>).

Удобно наблюдать окрашивание, растворив кристалл кодеина в капле концентрированной серной кислоты (в фарфоровой чашечке) и прибавив 2—5 капель охлажденного раствора испытуемой жидкости в 5 частях концентрированной серной кислоты.

2. Реакция с фуксिनсернистой кислотой. К дестилляту прибавляют концентрированной соляной кислоты<sup>2</sup> (на 10 см<sup>3</sup> дестиллята 1—2 см<sup>3</sup>) и 1 см<sup>3</sup> раствора фуксिनсернистой кислоты: появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание<sup>3</sup>.

Для приготовления фуксिनсернистой кислоты растворяют 0,1 г фуксина в 100 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора кислого сернистокислого натрия (NaHSO<sub>3</sub>), подкисляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты.

Фуксिनсернистую кислоту можно употреблять спустя сутки после приготовления. Одно нагревание может вызывать окрашивание фуксिनсернистой кислоты (следовательно, реакцию нужно делать при охлаждении)<sup>4</sup>.

3. К дестилляту прибавляют равный объем 1% раствора резорцина в 10% растворе едкого натра и нагревают до кипения: появляется красное окрашивание<sup>5</sup>.

Белковые тела (альбумозы и пептоны) мешают этой реакции, поэтому ее нельзя проводить (для констатирования консервирования формалином) непосредственно с жидкостью, которой залиты внутренности без предварительной перегонки.

4. Переведение в гексаметилентетрамин (уротропин). Дестиллят смешивают с избытком аммиака и выпаривают на водяной бане досуха:



<sup>1</sup> А. Маркуз, Диссертация, Дерпт, 1896, Pharm. Zschr. f. Russland, 1896, 549; A. Jorissen, Rev. intern. falsific., 11, 12, 1898; G. Fendlen u. C. Mannich, Arbeiten aus dem Pharm. Institut, Berlin, 111, 243, 1906; A. Bukowsky, Chem. Zbl., 1, 1910, 1645 (Pharm. Post., 43, 129).

<sup>2</sup> Все альдегиды дают окрашивание с фуксिनсернистой кислотой, но только у формальдегида окрашивание появляется в присутствии соляной или серной кислоты.

<sup>3</sup> Cp. G. Denigès, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 150, 529, 1910; H. Finke, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs und Genussmitteln, 27, 216, 1914; H. Grosse-Bohle, Zschr. Untersuch. Nahrungs u. Genussmitteln, 14, 78, 1907; E. Elvove, Chem. Zbl., 1920, IV, 269.

<sup>4</sup> Сверхчувствительный реактив фуксिनсернистой кислоты (реактив Шифа на альдегиды) рекомендует В. Тоби [Ind. and Eng. Chem. An. Edit., 14, 405 (1912)]: растворяют 0,5 г основного фуксина (без введенных в него сульфогрупп) в 500 см<sup>3</sup> воды, пропускают SO<sub>2</sub> до увеличения веса на 1 г. Затем оставляют на ночь в закупоренной склянке, разбавляют до 1 л, взбалтывают с углем, фильтруют, защищая от воздуха, насколько это возможно. Для контроля по 1—2 см реактива взбалтывают с глюкозой и свекловичным сахаром (по 0,2 г). После стояния в течение часа при комнатной температуре проба с глюкозой изменяет свой цвет, проба со свекловичным сахаром остается бесцветной. Для испытания на формальдегид, в отличие от других альдегидов, должна быть добавлена соляная кислота, как приведено выше.

<sup>5</sup> Lebbin, Pharm. Zschr., 41, 42, 681, 1896, 18, 1897; Chem. Zbl., 1896, 11, 930, I, 270, 1897.

<sup>6</sup> Реакция обратима, и при нагревании с разведенными кислотами идет обратная реакция—образование формальдегида.



Остаток растворяют в возможно малом количестве воды. Капли раствора смешивают на предметных стеклах: 1) с каплями хлорной ртути, 2) с каплями раствора подной ртути в присутствии подистого

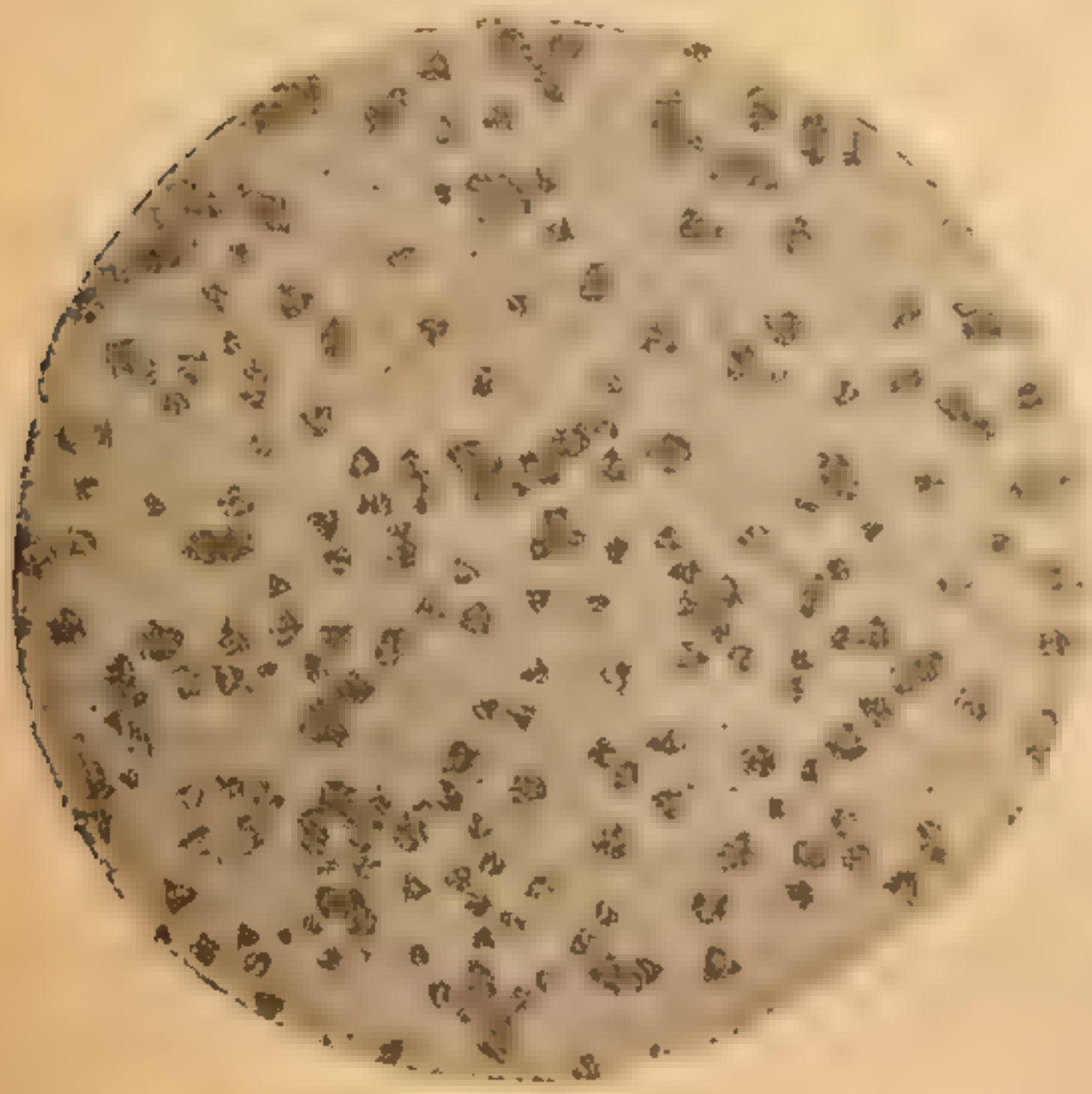


Рис. 5. Кристаллы гексаметилентетрамина.

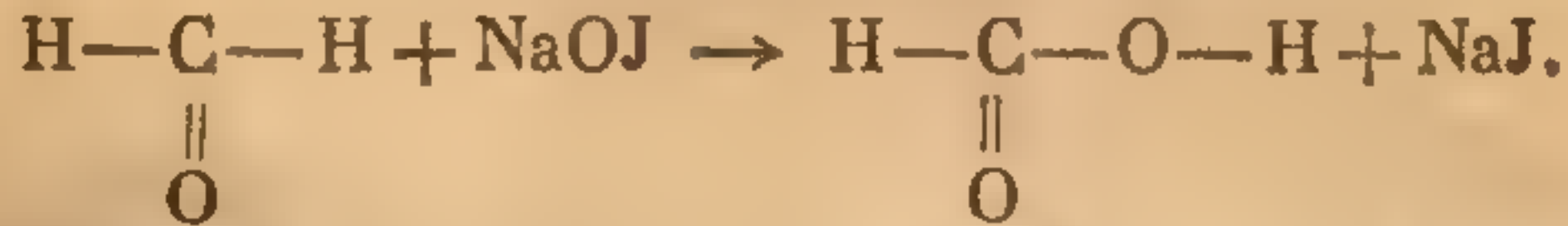
калия, слабо подкисленного соляной кислотой. При этом получают характерные осадки. Сравнивают под микроскопом форму кристаллов с препаратами, полученными непосредственно из гексаметилентетрамина.

Часть гексаметилентетрамина растворяют в хлороформе на часовом стеклышке или прямо на предметном стекле. По испарении хлороформа гексаметилентетрамин кристаллизуется в виде октаэдров (микроскоп), напоминающих по своему виду кристаллы мышьяковистого ангидрида (рис. 5).

Эта реакция требует большего количества формальдегида, чем предыдущие, а потому и пользуются этой реакцией при исследовании таких объектов, в которых всегда присутствуют следы формальдегида, как в копченых товарах.

### Количественное определение

Одним из употребительных методов количественного определения формальдегида является титрование иодом в щелочном растворе, основанное на окислении формальдегида<sup>1</sup>.



В эрленмейеровскую колбу с притертой пробкой помещают 10 см<sup>3</sup> испытуемого раствора (концентрированные растворы разбавляют до приблизительного содержания 0,25% формальдегида), прибавляют 25 см<sup>3</sup> n/20 раствора иода, раствора едкого натра до обесцвечивания (например, 15 см<sup>3</sup> нормального раствора NaOH), оставляют на 15 минут и подкисляют (например, 20 см<sup>3</sup> нормального раствора серной кислоты). Через 15 минут титруют n/10 раствором серноватистокислого натрия при индикаторе—крахмальном клейстере. 1 эквивалент иода соответствует 1/2 моля формальдегида (1 см<sup>3</sup> n/10 раствора иода соответствует  $\frac{30}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 0,0015$  г формальдегида).

<sup>1</sup> G. Romijn, Zschr. anal. Chem., 36, 18, 1897.



Такое определение возможно лишь при наличии чистых растворов формальдегида (не содержащих посторонних окисляющих веществ); описанное определение проводят при изготовлении стандартных растворов при *более общем колориметрическом* определении формальдегида (см. определение при профессиональных отравлениях).

### Источники отравлений и токсикологическое значение

Вследствие широкого применения в технике и медицине для дезинфекции и значительной ядовитости формальдегид имеет большое токсикологическое значение. Наблюдались и случаи смертельных отравлений<sup>1</sup>.

Большое токсикологическое значение имеет применение формальдегида для консервирования пищевых продуктов (мяса, мясных консервов, молока и т. п.), запрещенного во всех странах. Описаны случаи и профессиональных заболеваний вследствие отравления формальдегидом<sup>2</sup>.

Опыты Иванова<sup>3</sup> над животными в институте Лемана говорят о большой ядовитости паров формальдегида.

С другой стороны, Леман<sup>4</sup> указывает, что людьми формальдегид переносится в большинстве случаев без особого вреда.

Быть может, еще недостаточно учтено постоянное действие, суммирование действия малых количеств паров формальдегида.

### Открытие в пищевых продуктах

Твердые объекты (например, мясные консервы) измельчают и смешивают с водой, жидкие и полужидкие непосредственно подкисляют разведенной серной кислотой и перегоняют с водяным паром<sup>5</sup> (см. стр. 39).

С перегонкой производят вышеописанные реакции.

Необходимо отметить, что *копченые* товары могут содержать следы формальдегида<sup>6</sup>, поглощаемого мясом при копчении<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Я. А. Френкель (Клиническая медицина, т. XIII, стр. 307, 1935) описывает 8 случаев отравления формалином, принятым вместо водки. Из них 3 окончились смертью. В 5 случаях наступило быстрое выздоровление.

<sup>2</sup> Galewsky, Münch. med. Wschr., 1904, 2069.

<sup>3</sup> Arch. Hyg., 73, 331.

<sup>4</sup> Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 246, 1923.

<sup>5</sup> Формальдегид очень медленно гонится с водяным паром; перегонку нужно продолжать до тех пор, пока самая чувствительная реакция на формальдегид с кодеином и концентрированной серной кислотой перестанет давать *положительный* результат.

<sup>6</sup> Следы формальдегида всегда образуются при неполном сгорании.

<sup>7</sup> Поэтому, например, в некоторых странах Запада в качестве решающего доказательства присутствия формальдегида в перегоне мяса с водяным паром предписывается *наименее* чувствительная реакция образования *гексаметилен-тетрамина*, а для доказательства последнего при *копченых* товарах—не только образование под микроскопом кристаллов с *хлорной ртутью*, но и с раствором *иодной ртутью* в присутствии *иодистого калия*, слабо *подкисленного соляной кислотой* (см. стр. 78), требующее *больших* количеств формальдегида.



Для консервирования применяют и гексаметиленetetрамин (уро-тропин), дающий от следов кислоты формальдегид вследствие гидро-лиза:



### Открытие в воздухе при профессиональных отравлениях

В воздухе закрытых помещений, вследствие неполного сгорания (например, светильного газа), всегда содержатся следы формальде-гида, дающие такие чувствительные реакции, как с кодеином и кон-центрированной серной кислотой, с фуксинсернистой кислотой.

Поэтому только резкий запах формальдегида в помещении в связи с количественным определением дает материал для суждения о допу-стимости этого явления.

### Определение формальдегида в воздухе<sup>1</sup>

**Принцип метода.** Определение основано на реакции альдегидов с фуксинсернистым реактивом.

**Реактивы.** 1. Стандартный раствор формальдегида готовится из продажного формалина (1%). Определяется содержание в рас-творе формальдегида (стр. 78), а затем он разводится бидестил-лированной водой так, чтобы в 1 см<sup>3</sup> раствора содержалось 0,01 мг.

2. Фуксинсернистый реактив (приготовление его см. стр. 77).

**Отбор пробы воздуха.** Воздух на производстве просасывается через три газовых поглотителя с бидестиллированной водой (15 см<sup>3</sup> в первом поглотителе и по 10 см<sup>3</sup> во втором и третьем) со скоростью 25 л в час.

**Ход определения.** Для определения содержимое первых двух по-глотителей сливают вместе, а жидкость третьего анализируют отдельно. Наливают пипеткой в ряд одинаковых пробирок стандарт-ного раствора в количествах от 0,1 до 0,9 см<sup>3</sup> с интервалом 0,1 см<sup>3</sup> и доводят бидестиллированной водой объем до 5 см<sup>3</sup>. В такие же про-бирки берут до 5 см<sup>3</sup> пробы. Затем во все пробирки пипеткой наливают по 1 см<sup>3</sup> фуксинсернистого реактива, взбалтывают и через 1—2 часа колориметрируют. Если концентрация формаль-дегида велика, то берут соответственно меньшее количество для ана-лиза и доводят объем бидестиллированной водой до 5 см<sup>3</sup>.

**Вычисление.**

$$x = \frac{a \cdot c}{b \cdot v},$$

где  $a$ —количество  $\text{CH}_2\text{O}$  в миллиграммах, содержащееся в пробирке, которой соответствовала проба;

$b$ —количество поглотительного раствора, взятого для анализа;

$c$ —количество всего поглотительного раствора;

$v$ —количество литров воздуха, протянутого через поглотитель-ный раствор;

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит С. Л. Гинзбург.

х—к  
исследу  
Спец  
тивом  
нии до  
сущест  
лений  
Окра  
ние сущ

Дест  
собирая  
После р  
сантиме  
Перс  
с равны  
порция  
калия?  
первонач  
филтра  
а) с  
б) с

<sup>1</sup> В п  
вится кан  
окиси угл  
<sup>2</sup> Пов  
спирта, ка  
рированно  
ции») и т  
<sup>3</sup> Нап  
скими» с  
<sup>4</sup> Где  
рают част  
указанием  
<sup>5</sup> Пре  
дегид (см  
окисью со  
10% раст  
с восходя  
Убежд  
с кодеино  
<sup>6</sup> Изб  
<sup>7</sup> Мож  
<sup>8</sup> Ср.  
sität, Berl  
1910; Chen  
Zbl., 1, 16  
berg, Biocb  
B. Olszew  
6 Судебна



$x$ —количество  $\text{CH}_2\text{O}$  в миллиграммах, содержащееся в 1 л исследуемого воздуха.

**Специфичность.** Все альдегиды дают с фуксиносернистым реактивом розово-фиолетовое окрашивание, исчезающее при прибавлении достаточного количества соляной или серной кислоты; в присутствии формальдегида розово-фиолетовое окрашивание при прибавлении кислот не исчезает, а переходит в синее.

Окраска очень устойчива и не исчезает при стоянии даже в течение суток. Чувствительность метода—0,001 мг в объеме 5 см<sup>3</sup>.

### МЕТИЛОВЫЙ (ДРЕВЕСНЫЙ)<sup>1</sup> АЛКОГОЛЬ ( $\text{CH}_3\text{OH}$ —метанол)

#### Общий ход открытия

Дестиллят подвергают повторным перегонкам<sup>2</sup> с дефлегматором<sup>3</sup>, собирая первые порции перегона в охлажденный льдом приемник<sup>4</sup>. После ряда повторных перегонки получают несколько кубических сантиметров дестиллята, в котором открывают метиловый спирт.

**Переведение в формальдегид<sup>5</sup>.** 1—2 см<sup>3</sup> дестиллята смешивают с равным объемом 10% серной кислоты, охлаждают льдом и малыми порциями<sup>6</sup>, прибавляют растертого в порошок марганцовокислого калия<sup>7</sup> (обыкновенно до 0,2—0,5 г). Через 15 минут прибавляют первоначального дестиллята для обесцвечивания, фильтруют и фильтратом производят реакции на формальдегид<sup>8</sup> (стр. 76):

- а) с раствором кодеина в концентрированной серной кислоте;
- б) с фуксиносернистой кислотой (стр. 77).

<sup>1</sup> В настоящее время в Советском Союзе и за границей метиловый спирт готовится как путем сухой перегонки дерева, так и восстановлением под давлением окиси углерода.

<sup>2</sup> Повторные перегонки производят при малых количествах метилового спирта, как обыкновенно это и бывает при исследовании внутренностей, денатурированного винного спирта (при одном из видов «специальной денатурации») и т. д.

<sup>3</sup> Например, дефлегматором Глинского или так называемыми «французскими» с рядами боковых вдавлений.

<sup>4</sup> Где это возможно, при повторных перегонках (дробной перегонке) собирают часть, кипящую до 78°. Начало кипения при 66—67° будет уже первым указанием на метиловый спирт.

<sup>5</sup> Предварительно убеждаются, что перегон не дает реакций на формальдегид (см. выше, стр. 76). При наличии последнего его удаляют окислением окисью серебра. К перегону прибавляют несколько кубических сантиметров 10% раствора азотнокислого серебра и 30% раствора едкого натра, нагревают с восходящим холодильником и перегоняют:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{Ag}$

Убеждаются в полном окислении формальдегида повторением реакции с кокаином и концентрированной серной кислотой.

<sup>6</sup> Избыток вредит.

<sup>7</sup> Можно пользоваться и раствором перманганата калия.

<sup>8</sup> Ср. C. Fendler u. C. Mannich, Arbeiten aus dem Pharm. Institut der Universität, Berlin, 111, 243, 1906; Chem. Zbl., 11, 8, 1, 1906; Apot. Zschr., 25, 369, 1910; Chem. Zbl., 11, 597, 1910; A. Bukowsky, Pharm. Post., 43, 129, 1910; Chem. Zbl., 1, 1645, 1910; Deniges, C. r. de l'Acad. des Sc., 156, 832, 1910; Th. Fellenberg, Biochem. Zschr., 85, 60, 1918. Сравнение чувствительности реакции на  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; B. Olszewski, Chem. Zbl., 11, 801, 1926.



Одновременно с предыдущим окислением при тех же условиях производят «слепой опыт», в котором вместо дистиллята берут приблизительно 10% этиловый (винный) спирт.

Вследствие чувствительности применяемых реакций в воздухе помещений, где производятся эти реакции, не должно быть паров формальдегида.

Далее необходимы предосторожности: *охлаждение при окислении* и применение *разведенной* серной кислоты, так как более концентрированная кислота и нагревание могут вести к *дегидратации* этилового спирта, к превращению следов его в *этилен*, окисляющийся в *формальдегид*.

При получении этилового спирта брожением свекловичной патоки (содержащей аминокислоты и, в частности, гликокол) в нем всегда содержатся *незначительные количества метилового спирта*.

### Источники отравлений и токсикологическое значение

До начала XX столетия почти не знали о ядовитых свойствах метилового спирта. Некоторые затруднения в свободном пользовании винным спиртом со времени введения монополии (в первых годах XX столетия) повлекли за собой замену этилового спирта в одеколوناх, «киндербальзамах», настойках<sup>1</sup> и пр. метиловым спиртом, а затем привели к применению их для питья в то время, когда были закрыты казенные винные лавки (по праздникам, во время базаров). Это вызвало массовые отравления. До этого времени и за границей не было случаев отравления метиловым (древесным) спиртом.

В учебниках фармакологии писалось о возрастании ядовитости алкоголей с увеличением молекулярного веса (от метилового к амиловому спирту).

На Западе в 1905 г. появляется официальное указание<sup>2</sup> об открытии метилового спирта в содержащих спирт врачебных средствах. Затем и в странах Запада происходят массовые отравления (декабрь 1911 г.<sup>3</sup>).

В дореволюционное время особенно часто стали наблюдаться отравления метанолом во время войны 1914 г., когда была совершенно запрещена продажа вина. С другой стороны, в это время у нас было налажено производство формалина, потребовавшее для его приготовления тщательной очистки древесного спирта, лишившей его характерного неприятного запаха примесей, что привело к частым случаям смешения его с винным спиртом.

То же наблюдалось, когда вошел в употребление синтетический метанол.

<sup>1</sup> Ср. A. Bukowsky, Pharm. Post., 43, 129; Chem. Zbl., 1, 1645, 1910. Из 105 исследованных автором препаратов 85 содержали метиловый спирт.

Циркуляр управления главного врачебного инспектора от 13 июня 1910 г. «О запрещении метилового спирта при изготовлении лекарств».

<sup>2</sup> Min. Erl. von 20 Juni 1905 (J. Gadamer), Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 294, 1924.

<sup>3</sup> A. Juckenach, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs u. Genussmitteln., 24, 7, 1912.



Затруднения в получении водки (как в военное время) ведут за собой повышение числа отравлений метиловым спиртом. Из организма метиловый спирт довольно быстро исчезает, окисляясь сначала в формальдегид<sup>1</sup>, который и является «ядом»; далее формальдегид конденсируется с аминокруппами энзимов, белков и т. д., а не успевший конденсироваться окисляется в муравьиную кислоту (составную часть организма) и далее в CO<sub>2</sub>. Вследствие этого часто при заведомых случаях отравлений метиловым спиртом не удается его констатировать в доставленных частях внутренностей.

При нахождении только следов метилового спирта в спиртных напитках, настойках, роме, ликерах и т. п. надо быть особенно осторожным, так как метилированные производные (эфир) очень распространены в природе, главным образом в пектине<sup>2</sup> (мякоти плодов, дающей желе) и пр.

При получении брожением плодовых вин часть метилового спирта отщепляется и переходит в напиток<sup>3</sup>.

Есть указания<sup>4</sup>, что некоторые виды дрожжей образуют метиловый алкоголь при алкогольном брожении аналогично образованию высших алкоголей (сивушного масла) из аминокислот.



Все это нужно принять во внимание<sup>5</sup> при составлении заключения, чтобы не ввести следственную власть в заблуждение, вызвав подозрение в умышленной подмеси метилового спирта.

Развитие в последние годы у нас в СССР производства «технического» этилового спирта брожением «глюкозы», получаемой гидролизом гексозанов древесины при помощи серной кислоты и брожением сульфитных щелоков—отходов производства целлюлозы, требует бдительности санитарного надзора и широкой санитарно-просветительной работы, ввиду возможности нахождения в нем метилового спирта.

### Количественное определение

Ввиду быстрого окисления метилового спирта в организме, количественное определение метилового спирта в перегоне внутренностей обыкновенно не может иметь места. Количественное опре-

<sup>1</sup> Это и упускалось из вида, когда в старое время (до XX столетия) считалось, что метиловый спирт не ядовит (стр. 82). Ср. Ф. Флеры и В. Вирт, Archiv Gewerbepath., Gewerb. hyg., 7, 221 (1936); Chem. Abstr., 32, 4655 (1938).

<sup>2</sup> Th. Fellenberg, Bioch. Zschr., 85, 73, и далее до 117, 1918. Fr. Tulin, Chem. Zbl., 1923, I, 1617.

<sup>3</sup> Так, Th. Fellenberg (Biochem. Zschr., 85, 115, 1918) нашел в швейцарских плодовых винах от 1,3 до 4,2% CH<sub>3</sub>OH ко всему количеству спирта. O. E. Lippmann (Biochem. Zschr., 106, 236, 1920) исследовал ром. Ранее—см. Wolff, C. r. de l'Acad. des. Sc., 31, 323. Наши исследования (не опубликованы) плодовых вин дают меньшие цифры для содержания CH<sub>3</sub>OH, чем у Фелленберга.

<sup>4</sup> Takahashi, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 2723 (Chem. Zbl., 11, 220, 1918). E. O. Lippmann (Biochem. Zschr., 106, 236, 1920). Marcano, C. r. de l'acad. des Sc., 108, 955.

<sup>5</sup> Количественное определение может тут дать разъяснение.



деление в различных жидкостях (напитках, одеколонах и пр.) при достаточных количествах его, в *отсутствии винного спирта*, может быть произведено по *удельному весу* дестиллята. Для этого дестиллят предварительно очищают от *летучих кислот* взбалтыванием со свежееосажденным углекислым кальцием<sup>1</sup>; от *эфирных масел* (при исследовании одеколонов, настоек и прочих ароматных жидкостей) — извлечением последних при взбалтывании дестиллята (разбавленного равным объемом<sup>2</sup> воды) с петролейным эфиром<sup>3</sup>.

Для самого определения берут при помощи измерительной колбы 50 см<sup>3</sup> дестиллята, помещают в перегонную колбу соответствующего размера, ополаскивают измерительную колбу 25 см<sup>3</sup> дестиллированной воды, сливая ее в перегонную колбу. Последнюю соединяют с нисходящим холодильником<sup>4</sup>. В качестве приемника может служить вышеупомянутая измерительная колба в 50 см<sup>3</sup> (или специальный пикнометр, также в 50 см<sup>3</sup>). Жидкость перегоняют до тех пор, пока в приемнике не будет 50 см<sup>3</sup> или чуть меньше (т. е. перегонятся две-три жидкости). Перегон ставят в воду с температурой, при которой градуирована колба (пикнометр), спустя час добавляют до метки дестиллированной воды (той же температуры) и определяют удельный вес дестиллята взвешиванием или при помощи весов Вестфала. Далее по удельному весу в соответствующей таблице (в химическом справочнике) находят процентное содержание метилового спирта.

Для определения малых количеств метилового спирта в смесях с этиловым (например, «естественного» метилового спирта в плодовых винах — см. «Токсикологическое значение», стр. 83) Фелленберг<sup>5</sup> пользуется реакцией окисления дестиллята и стандартных растворов метилового алкоголя марганцовокислым калием и сравнением полученной при одинаковых условиях окраски от фуксинсернистой кислоты (стр. 77).

### Открытие метилового спирта в напитках и других жидкостях

25—50 см<sup>3</sup> жидкости, имеющей кислую реакцию, взбалтывают со свежееосажденным углекислым кальцием, фильтруют и перегоняют из колбы с дефлегматором на сетке с асбестом или на масляной бане<sup>6</sup>, отгоняя две трети жидкости при охлаждении приемника льдом.

Далее в колбе Вюрца определяют температуру, при которой начнется кипение дестиллята. *Метиловый спирт* закипает при 66—67°<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> СаСО<sub>3</sub> получают, осаждая хлористый кальций углекислым натрием и затем промывая.

<sup>2</sup> Это принимается во внимание при последующих вычислениях.

<sup>3</sup> Эфир не должен содержать бензола, в чем убеждаются при помощи *нитрования* (см. «Бензол»).

<sup>4</sup> Удобно взять шариковый холодильник (Аллена) и, поставив его вертикально, соединить с перегонной колбой дважды изогнутой трубкой.

<sup>5</sup> Th. Fellenberg, Biochem. Zschr., 85, 69, 1918.

<sup>6</sup> Мы всегда применяем бани с «цилиндровым» маслом, не разлагающимся при высокой температуре (при надобности можно нагревать до 180—200°).

<sup>7</sup> Первые капли перегона.



Если до 78—80° не переходит ни капли дистиллята, то не может быть речи о более или менее значительных количествах метилового алкоголя.

В дальнейшем руководствуются общим ходом открытия и количественного определения метилового спирта.

В качестве предварительного испытания напитков, одеколонов, лекарственных средств и других жидкостей мы пользуемся (с 1903 г.) следующим приемом.

Приблизительно 10 см<sup>3</sup> испытуемой жидкости помещаются в колбочку на 20—25 см<sup>3</sup>. Отверстие колбочки затыкается пробкой с паротводной трубкой (с оттянутым концом). При помощи проволоки, воткнутой в пробку, над выходным отверстием трубки (приблизительно на расстоянии 5—6 см) укрепляют *платиновую сетку*. Колбочку помещают на сетке с асбестом или в маленькой бане (из фарфоровой чашечки или стакана). Для равномерного кипения в колбочку помещают нити (или капилляры) и нагревают. Когда жидкость закипит, пары ее зажигают, а платиновую сетку устанавливают так, что происходит ее накаливание. Быстро гасят пламя и *осторожно* нюхают. При наличии метилового спирта в количестве даже 1% ощущается резкий запах формальдегида<sup>1</sup>.

Для сравнения в другой колбочке проводят одинаковый опыт с чистым этиловым спиртом, заведомо чистым одеколоном, настойкой и пр. Для большей уверенности мы производили опыты сравнения, пригласив постороннее, не предупрежденное лицо, предлагая ему *осторожно* нюхать запах сначала в опыте с чистым этиловым спиртом, затем—с испытуемой жидкостью. Несмотря на осторожность, «подопытное» лицо отскакивало от прибора с метиловым спиртом вследствие резкой боли в носу.

### Открытие в воздухе помещений при профессиональных отравлениях

Метиловый спирт имеет большое значение как профессиональный яд вследствие наличия его паров в воздухе помещений при некоторых производствах, что еще, быть может, недостаточно учтено в деле защиты от *медленных* профессиональных отравлений.

### Количественное определение метанола в воздухе<sup>2</sup>

Метод определения метанола в воздухе основан на окислении метилового спирта в формальдегид и определении последнего фуксинсернистым реактивом.

**Реактивы:** 1) дважды перегнанная вода (бидистиллят); 2) 2% раствор марганцовокислого калия; 3) 25% (по объему) серная кислота;

<sup>1</sup> Следы формальдегида, образующегося при контактом окислении (платина) и из этилового спирта, этим грубым способом не открываются.

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит С. Л. Гинзбург.



4) 5% раствор бисульфита или сульфита натрия; 5) стандартный водный раствор метилового спирта<sup>1</sup>, содержащий 1 мг  $\text{CH}_3\text{OH}$  в 1 см<sup>3</sup> раствора. Готовится следующим образом: в мерную колбочку на 50 см<sup>3</sup> вливают 20 см<sup>3</sup> бидестиллята; взвешивают колбу на аналитических весах, вносят в нее 0,1 см<sup>3</sup> свежеперегнанного метилового спирта и снова взвешивают: разность между первым и вторым взвешиванием дает вес взятого метилового спирта; доводят объем бидестиллятом до метки и вычисляют содержание метилового спирта в 1 см<sup>3</sup> этого раствора; исходя отсюда, делают дальнейшее разведение, чтобы получить раствор с содержанием 1 мг в 1 см<sup>3</sup>. Так как метиловый спирт улетучивается из раствора, то нужно после работы пробку колбочки залить парафином; 6) фуксинсернистый реактив А, приготовленный по следующему рецепту: 0,5 г основного фуксина (кислый фуксин, фуксин-S<sup>2</sup> не годится) растворяют в 100 см<sup>3</sup> горячей воды, фильтруют и прибавляют 1,2 г кристаллического сульфита натрия и 10 см<sup>3</sup> 5% серной кислоты. Через сутки реактив готов к употреблению. Цвет реактива должен быть светложелтым, если же он получается насыщенно желтым, что зависит от недостаточной чистоты фуксина, то он не годится. Реактив нужно хранить в темной склянке, часто не открывать. Перед анализом нужно проверить чувствительность реактива.

**Поглощение.** Воздух цеха просасывается через 3 газовых поглотителя с бидестиллятом (15 см<sup>3</sup> в первом, по 10 см<sup>3</sup> во втором и третьем поглотителе) со скоростью 10—15 л в час, в зависимости от концентрации метилового спирта в воздухе. Обычно достаточно протянуть 20 л воздуха, при малых концентрациях—30 л, а при больших—8—15 л. По окончании отбора пробы поглотители следует хорошо закрыть.

**Определение.** Содержимое первых двух поглотителей сливается вместе, а раствор третьего поглотителя анализируется отдельно. В колориметрические пробирки наливают пробы по 5 см<sup>3</sup>. В такие же пробирки наливают стандартный раствор метилового спирта, начиная с 0,05—0,1 см<sup>3</sup> и до 0,7 см<sup>3</sup> с интервалом в 0,1 см<sup>3</sup>. Во всех этих пробирках объем жидкости доводят водой до 5 см<sup>3</sup>. Затем в пробы и в стандартный ряд добавляют по 1 см<sup>3</sup> 25% (по объему) серной кислоты и по 0,5 см<sup>3</sup> 2% перманганата ( $\text{KMnO}_4$ ). Встряхивают каждую пробирку отдельно, но все одинаково интенсивно; через 5 минут в каждую пробирку прибавляют 5% бисульфита или сульфита натрия до обесцвечивания избытка перманганата. Встряхивая пробирки, уравнивают водой количество прибавленных капель бисульфита и, наконец, приливают во все пробирки по 0,5 см<sup>3</sup> фуксинсернистого реактива. Через 40 минут колориметрируют.

**Вычисление.** Содержание метилового спирта в 1 л воздуха вычисляется по следующей формуле:  $x = \frac{a \cdot c}{b \cdot v}$ ,

<sup>1</sup> Высокопроцентный раствор  $\text{CH}_3\text{OH}$  настаивают с негашеной известью несколько дней. Затем его перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 64,7°. Необходимо отсутствие ацетона.

<sup>2</sup> Фуксин, в который введена сульфогруппа.

где  $a$ —к

$b$ —ко

$c$ —ве

$v$ —о

Чувст

духа, то

воздуха

шом лит

мое всех

соединя

до кипен

спирт. С

троля

следует

(вода +

Спец

дает фо

спиртов

Опре

гидроли

цифры

Этил

открыт

ловый

1. К

углекис

вприсут

нагрева

количес

Ф о р м

и т. д.

1) J

2) H

3) C

4) C

5) C

1 О

логическ



где  $a$ —количество метанола, находившееся в той пробирке шкалы, которой соответствовала проба;

$b$ —количество поглотительного раствора, взятого для анализа;

$c$ —все количество поглотительного раствора;

$v$ —объем протянутого воздуха.

**Чувствительность метода.** Если для анализа протянуто 30 л воздуха, то этим методом можно определить 0,008 мг метанола в 1 л воздуха. Если же нужно определить малую концентрацию при небольшом литраже, то пробу можно сконцентрировать, для чего содержимое всех трех поглотителей сливают в маленькую колбу Вюрца, присоединяют маленький холодильник и нагревают на асбестовой сетке до кипения. С первыми порциями пара отгоняется весь метиловый спирт. Собирают первый погон в количестве 5 см<sup>3</sup>, а затем для контроля второй погон (также 5 см<sup>3</sup>) и делают определение. Погон следует охлаждать в стакане со льдом или охлаждающей смесью (вода + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

**Специфичность.** Так как только метиловый спирт при окислении дает формальдегид, то метод этот специфичен в присутствии других спиртов, альдегидов (кроме формальдегида), кетонов и эфиров.

Определению мешает присутствие метиловых эфиров, которые, гидролизуясь, дают метиловый спирт и, следовательно, увеличивают цифры содержания метилового спирта.

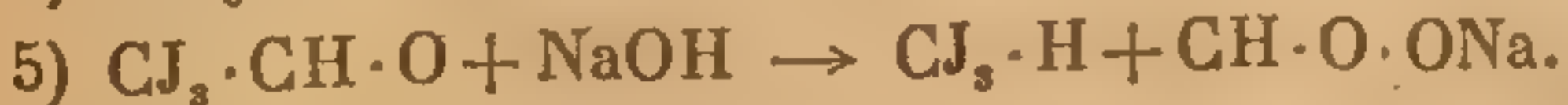
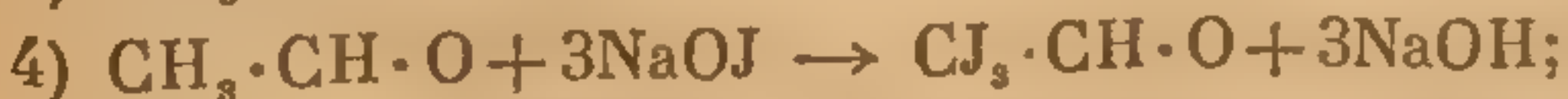
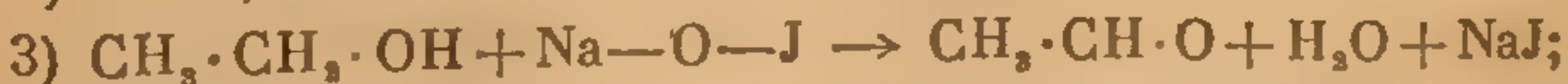
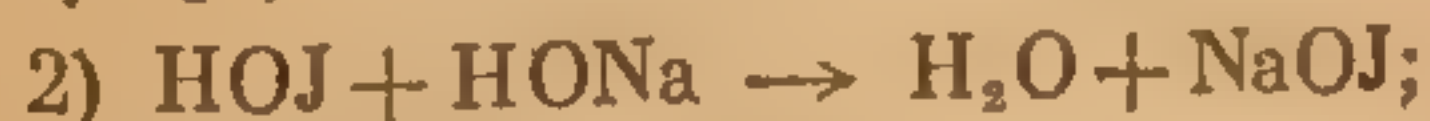
## ЭТИЛОВЫЙ (ВИННЫЙ) СПИРТ

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH—этанол)

### Реакции

Этиловый спирт переходит в первых порциях дистиллята. Для открытия<sup>1</sup> последний подвергают повторным перегонкам (см. «метиловый алкоголь») и производят с дистиллятом следующие реакции:

1. К части дистиллята прибавляют едкого натра (или раствора углекислого калия) и растертого в порошок пода (или раствора пода в присутствии подистого калия) до слабозеленого окрашивания и слабо нагревают (не выше 60°). При этом ощущается запах; при большом количестве спирта и при стоянии получается осадок и одоформа (под микроскопом шестиугольные таблички, звездочки и т. д.).



<sup>1</sup> О самой необходимости открытия этилового спирта см. ниже—«Токсикологическое значение».



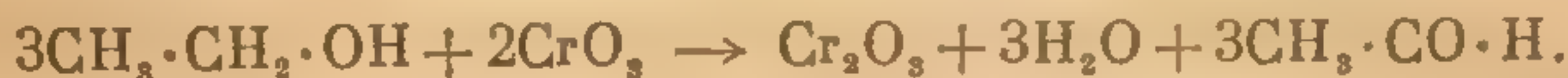
Реакцию образования подоформа, кроме  $C_2H_5OH$ , дает ряд тел, имеющих или способных дать группировку  $CH_3CO$ , например, ацетон ( $CH_3-CO-CH_3$ ) и прежде всего молочная кислота ( $CH_3-CH(COOH)-COOH$ ),



присутствующая всегда в больших или меньших количествах в содержимом желудка, в тканях внутренних органов и пр.

Поэтому при исследовании внутренностей имеет значение лишь отрицательный результат реакции, доказывающий отсутствие винного спирта.

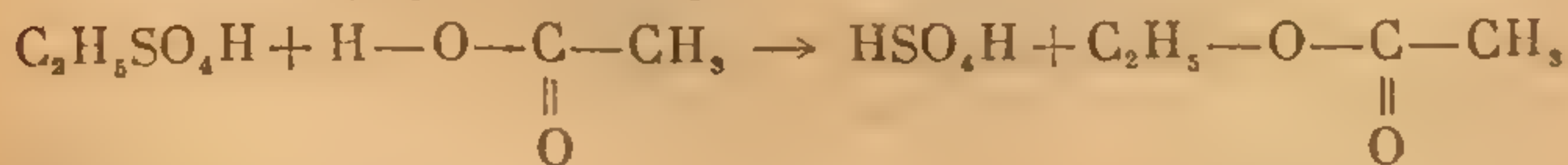
2. Образование альдегида. Часть перегона сменяют с разведенной серной кислотой (10%) и добавляют раствор двуххромовокислого калия до оранжево-красного оттенка жидкости. При стоянии без нагревания ощущается запах уксусного альдегида:



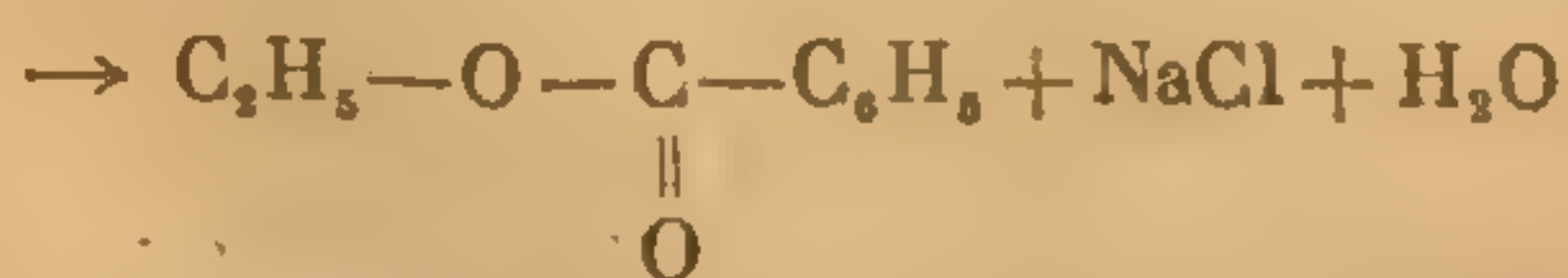
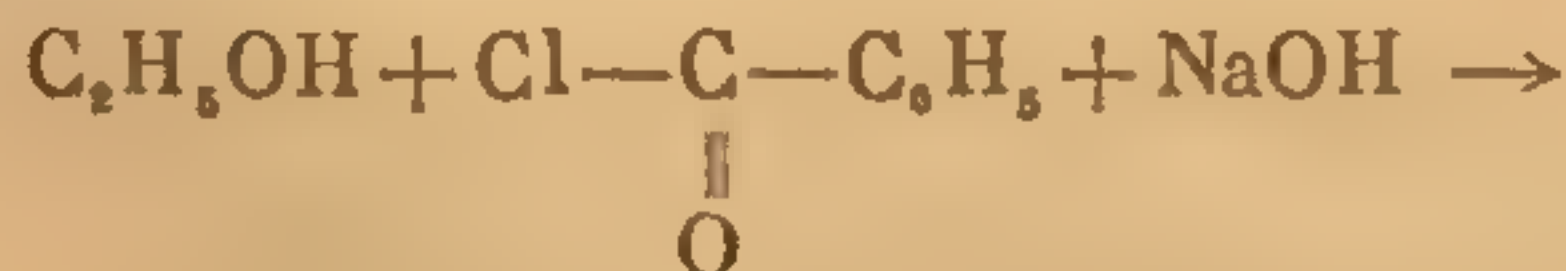
Положительный результат реакций также не может служить окончательным доказательством присутствия винного спирта.

Более доказательно образование сложных эфиров по их характерным запахам.

3. В части перегона растворяют уксуснокислый натрий в избытке и добавляют осторожно, по каплям, при охлаждении концентрированную серную кислоту в двукратном объеме. При слабом нагревании ощущается запах уксусноэтилового эфира. Полезно содержимое пробирки растворить при охлаждении в воде и добавить несколько капель разведенного раствора перманганата калия для уничтожения постороннего запаха; при этом запах ацетата этила выступает резче.



4. Часть перегона смешивают с несколькими каплями бензоилхлорида ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ ), добавляют по каплям раствора едкого натра (10%) при взбалтывании, до уничтожения удушливого запаха бензоилхлорида. При этом появляется характерный запах бензойноэтилового эфира.



Метилловый эфир бензойной кислоты имеет сходный запах. Поэтому реакция доказательна только в отсутствии метилового спирта.

Вслед  
чивания  
ностях  
количес  
не имеет  
Опис  
ния этил  
или пер  
Наско  
творам,  
они непр  
в перего  
объектов  
трупа (да  
ной кисло  
и идет то  
ходится с  
ходимость  
ветствующ  
кости от  
сполна д  
Иссле  
с хорошо  
получени  
натра и с  
туемой ж  
взрыватьс  
лась на с  
предметы

<sup>1</sup> В от  
Так, Юкен  
16, 732, 190  
<sup>2</sup> Из п  
во внутрен  
дующие ра  
E. Wi  
E. Wi  
gerütlichen  
H. Elb  
Об опр  
Предос  
Dtsch. Med  
B. B.  
Автор  
+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) п  
М. Ней  
определения  
о количест  
судебнохим  
микроорган



## Количественное определение

Вследствие быстрого окисления, выведения из организма, улетучивания и пр. при количественных определениях во внутренних органах находят лишь незначительную часть (следы) введенного количества спирта, так что количественное определение обыкновенно не имеет практического значения<sup>1</sup>.

Описан весьма большой ряд способов количественного определения этилового спирта<sup>2</sup>, основанных на окислении этанола бихроматом или перманганатом в кислых растворах.

Несколько эти способы определения этанола приложимы к растворам, не содержащим других окисляющихся веществ, настолько они неприменимы (как они описываются) к определению этанола в перегонках с водяным паром внутренностей и других биологических объектов, смесей и т. д. Достаточно вспомнить о нахождении в частях трупа (даже в сравнительно свежих) сероводорода и особенно молочной кислоты. Далее многие авторы считают, что окисление однозначно и идет только до образования уксусного альдегида; фактически приходится считаться с дальнейшим окислением. Поэтому в случае необходимости количественного определения спирта (требования соответствующих органов власти) неизбежны: 1) очистка испытуемой жидкости от других окисляющихся веществ; 2) доведение окисления сполна до стадии уксусной кислоты.

Исследуемую жидкость помещают в склянку из толстого стекла с хорошо притертой пробкой, прибавляют окись серебра. Для ее получения смешивают раствор нитрата серебра с раствором едкого натра и смесь, не отделяя осадка окиси серебра, приливают к испытуемой жидкости. Надо иметь в виду, что сухая окись серебра может взрываться. Поэтому нужно заботиться, чтобы окись серебра не осталась на стенках стаканов, колбочек, пробирок и т. д., для чего эти предметы отмываются разведенными кислотами, например, уксусной.

<sup>1</sup> В отдельных случаях находили и сравнительно большие количества. Так, Юкенак (*A. Juckenack, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmitteln*, 16, 732, 1908) нашел в различных органах умершего от алкоголя от 0,72 до 0,24%.

<sup>2</sup> Из весьма обширной литературы по вопросу об определении алкоголя во внутренних органах и других биологических объектах мы приводим лишь следующие работы:

*E. Widmark, Mikrobestimmung des Aethylalkohol im Blut*, 1934.

*E. Widmark, Die theoretischen Grundlagen praktische Verwendbarkeit der gerätlichen medizinischen Alkoholbestimmung* (монография, 1932).

*H. Elbel, Dtsch. Zschr. f. Gerichtl. Med.*, 24, 124.

Об определении спирта по Видмарку. Возможности ошибок.

Предосторожности в выводах из результатов анализа по Видмарку, *C. Hegler, Dtsch. Med. Wschr.*, 61, 288.

*B. B. Olszewski, Chem. Zbl.*, 11, 3016, 1934.

Автор определяет этанол в свежих органах по Никлу (окисление  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ) по удалении кислых и основных летучих веществ.

М. Неймарк и Е. Видмарк [Реф. в *Chem. Abstr.*, 36, 61 (1942)] в отношении определения этилового спирта в слюне приходят к заключению, что судить о количестве этилового алкоголя в крови по количеству его в слюне для целей судебнохимических не рекомендуется (посторонние вещества, продукты действия микроорганизмов и т. д.).



Склянку с исследуемой жидкостью плотно закрывают пробкой и последнюю обвязывают крепкой бечевкой или проволокой. Склянку помещают в кипящую водяную баню на 4—5 часов. По охлаждении склянку *осторожно* вскрывают и несколько капель отстоявшейся жидкости нагревают в пробирке с аммиачным раствором окиси серебра. Для этого к раствору нитрата серебра прибавляют несколько капель раствора едкого натра и осадок растворяют осторожным добавлением (без избытка) водного аммиака. При отсутствии потемнения (выделения металлического серебра) жидкость подвергают дальнейшему испытанию. При потемнении нагревание с окисью серебра продолжают и снова испытывают окисью серебра. Такая подготовка освобождает исследуемую жидкость от значительных количеств альдегидов, молочной кислоты (следы их очень трудно удаляются, о чем свидетельствует трудность *полной* очистки продажного этилового спирта от уксусного альдегида и других «восстанавливающих веществ»).

При такой очистке и испытании нет *полной гарантии* за удаление всех веществ, окисляемых бихроматом в кислом растворе, но может быть достигнуто сравнительно полное удаление легко окисляющихся веществ: альдегидов, молочной кислоты,  $H_2S$ .

После описанной очистки жидкость подвергают *основному* окислению, переводению этанола в уксусную кислоту. Жидкость фильтруют в ту же склянку, подкисляют *избытком* разведенной серной кислоты, прибавляют определенный объем титрованного раствора бихромата калия (нормального<sup>1</sup>,  $N/2$  или  $N/10$ , судя по качественным реакциям исследуемой жидкости). Склянку монтируют, как описано выше, и помещают в кипящую водяную баню на 6 часов. По охлаждении склянку осторожно вскрывают и избыток бихромата определяют по выделению им пода из оксида калия титрованием тиосульфатом (см. руководства по аналитической химии). 1 см<sup>3</sup>  $N/10$  раствора бихромата, пошедшего на окисление, соответствует 1,15 мг этилового спирта.

Для количественного определения этилового спирта в различных жидкостях (например, одеколоне, настойках, водках и пр.) их перегоняют и в дистилляте спирт определяют по удельному весу, пользуясь соответствующими таблицами в химических справочниках и руководствами по анализу пищевых и вкусовых продуктов. При этом для удаления летучих кислот, эфирных масел и пр. поступают, как описано при метиловом спирте (стр. 84).

### Токсикологическое значение

Несмотря на частые случаи отравлений со смертельным исходом, химику не всегда приходится решать вопрос о наличии винного спирта: обстоятельства дела, данные вскрытия обыкновенно до него дают решение этого вопроса. К тому же быстрое сгорание и выделение его

<sup>1</sup> Нормальный раствор:  $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$ ;  $K_2Cr_2O_7 = 2CrO_3$ ;  $2CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3O$  (шесть эквивалентов).

из органической  
малой частью  
заклучен

Но ча  
умерший  
смертью

Для  
винный спирт  
гниения  
химика в  
дование.

Изоамил  
сивушного  
тие котор

Дестил  
в двух фа  
нистый о

1. Одн  
несколько  
ценокисл  
24 часа,  
В течение  
изовалери  
(фруктовый  
кислоты.

2. К д  
бавляют  
от подкис  
остатка о

Метилв  
Эта соль от  
извлекает м

Изоамил  
сивушного  
служило  
повышает  
сивушного

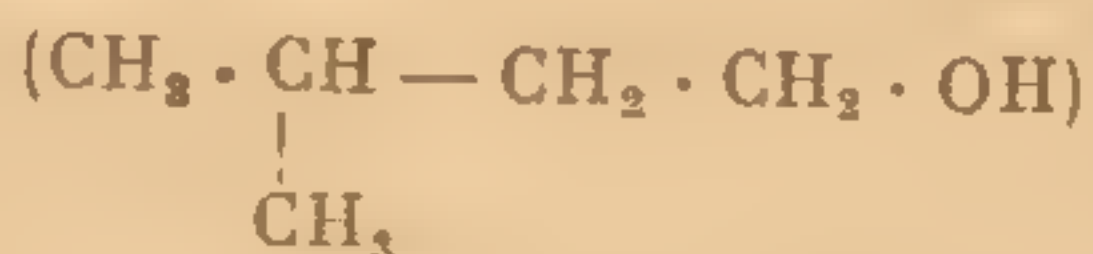


из организма, как выше сказано, ведут к открытию лишь такой малой части принятого количества, из которого нельзя уже сделать заключения о том, является ли в данном случае спирт «ядом».

Но часто для судебной власти важно решение вопроса, пил ли умерший перед смертью спиртные напитки, был ли он перед смертью в опьяненном состоянии.

Для решения этого вопроса и производится исследование на винный спирт, если только «забота» о сохранении внутренних органов от гниения консервированием при помощи винного спирта не лишила химика возможности произвести нужное для судебного органа исследование.

### АМИЛОВЫЙ (ИЗОАМИЛОВЫЙ) АЛКОГОЛЬ



#### Реакции и ход открытия

Изоамиловый спирт составляет главную составную часть *сивушного масла* (смеси высших гомологов этилового спирта), открытие которого и сводится к открытию изоамилового спирта.

Дистиллят извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют в двух фарфоровых чашечках при комнатной температуре. Маслянистый остаток имеет запах амилового спирта.

1. Одну часть остатка смывают водой в пробирку, прибавляют несколько капель разведенной серной кислоты и раствора марганцовокислого калия (1 : 1 000) до розовой окраски и оставляют на 24 часа, добавляя марганцовокислого калия при обесцвечивании. В течение этого времени последовательно можно наблюдать запах изовалерианового альдегида, амилового эфира валериановой кислоты (фруктовый запах) и, наконец, неприятный запах изовалериановой кислоты.

2. К другой части остатка, прямо в фарфоровой чашечке, прибавляют свежеприготовленного раствора *метилвиолета*, зеленого от подкисления разведенной соляной кислотой. При этом капли остатка окрашиваются в фиолетовый цвет.

Метилвиолет при добавлении соляной кислоты дает зеленую соль. Эта соль отчасти гидролизована водой. Из продуктов гидролиза амиловый спирт извлекает метилвиолет, окрашиваясь в фиолетовый цвет.

#### Токсикологическое значение

Изоамиловый спирт представляет главную составную часть *сивушного масла*. Последнее, употребляемое в народной медицине, служило причиной отравлений. Ядовитость амилового спирта повышается от присутствия винного спирта. Содержание уже 0,3% *сивушного масла* в спиртных напитках считается недопустимым.



Искусственные плодовые эссенции — грушевая и яблочная, представляющие изоамиловые эфиры уксусной и изовалериановой кислот, вызывали отравления. Неоднократно наблюдались профессиональные отравления уксусноамиловым эфиром.

### Открытие амилового спирта (сивушного масла) в спиртных напитках и в искусственных плодовых эссенциях

40—50 см<sup>3</sup> алкогольной жидкости разбавляют водой до содержания 10—15% алкоголя и извлекают 15 см<sup>3</sup> хлороформа. Вытяжку промывают равным объемом воды, фильтруют через сухой фильтр во взвешенную чашечку и далее поступают, как выше описано<sup>1</sup>.

Для открытия амилового алкоголя в сложных эфирах плодовых эссенций последние или дестиллят приготовленных из них фруктовых вод (2—3 бутылки) смешивают с *алкогольным* раствором едкого натра и *кипятят* 2—4 часа с восходящим холодильником до *уничтожения* приятного запаха эфира. Затем разводят водой до содержания 10—15% алкоголя и извлекают хлороформом. Далее поступают, как описано при извлечении из жидкостей свободного амилового спирта.

Природные плодовые эссенции также могут содержать эфиры амилового спирта, но количество их чрезвычайно ничтожно и вряд ли может быть открыто вышеописанным путем.

### АМИЛОВЫЙ ЭФИР АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

(нитрит амила, неправильно называемый амилнитрит)<sup>2</sup>

Нитрит амила ( $C_5H_{11}-O-N-O$ ) также отличается своеобразным плодовым запахом<sup>3</sup>, сообщая его дистилляту внутренностей, конфет и пр. При достаточном количестве он образует капли, почти не растворимые в воде. Капли дают с раствором *дифениламина* в серной кислоте *сильное* окрашивание. Открытие амилового спирта путем окисления см. выше.

### ЖЕЛТЫЙ ФОСФОР

С водяным паром переходят как сам желтый фосфор, так и первый продукт его окисления — фосфористая кислота<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Количественное определение по Резе (Röse) в приборе Виндиша-Герцфельда см. руководства по пищевой химии, а также *C. Baumerl, Lehrbuch der ger. chem.*, 1, 308, 1907. По Комаровскому: *Chem. Zbt.*, 27, 807, 1903. *Kreiss, Chem. Zschr.*, 31, 999, 1907. Руководство к исследованию виноградного вина. Департ. землед., Одесса, 1915, стр. 167. Надо признать, что все описанные способы (особенно Резе) количественного определения сивушного масла имеют большие недостатки.

<sup>2</sup> В русском языке определение-существительное ставится в родительном падеже после определяемого слова, что и принято в современной русской химической номенклатуре: например, нитрит натрия.

<sup>3</sup> Запах леденцов монпансье.

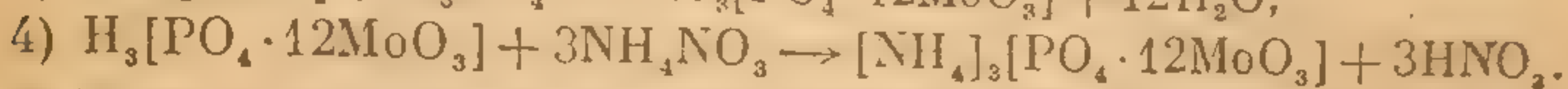
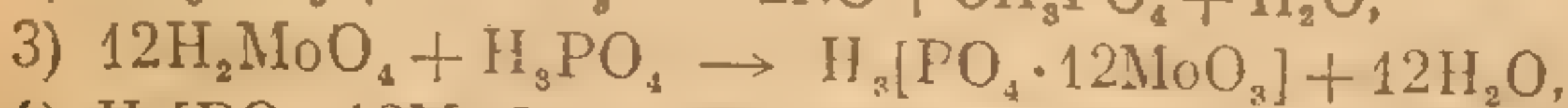
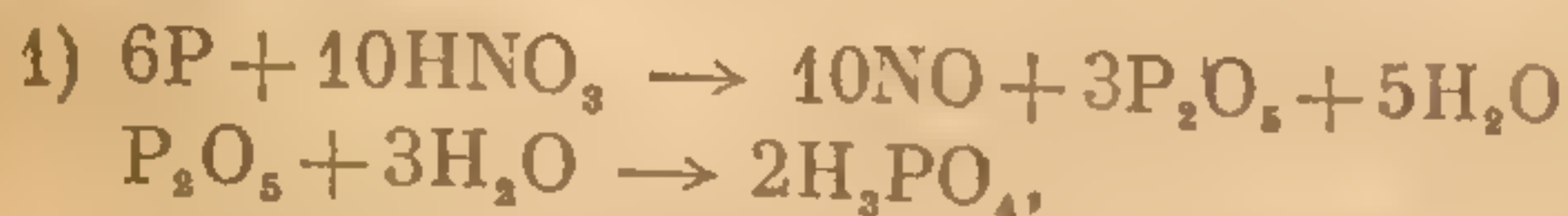
<sup>4</sup> Рауль Грос [*Journ. Pharm. et Chem.*, 8, 22 (127), 211] предлагает производить перегонку в вакууме, что повышает чувствительность до 2 γ (γ — гамма = 0,001 мг).



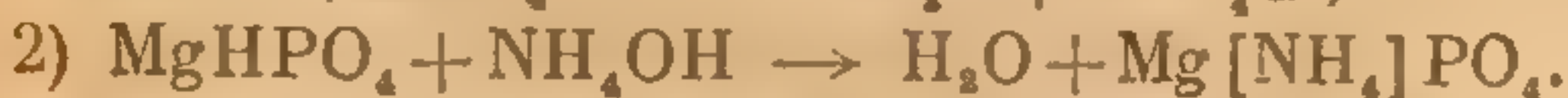
## Общие реакции на желтый фосфор и фосфористую кислоту

Часть перегона смешивают с дымящей азотной кислотой или насыщенной бромной водой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в нескольких каплях воды, раствор разделяют на три части:

а) Нагревают (не до кипения) 1—2 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония в азотной кислоте<sup>1</sup> и по каплям добавляют одну часть испытуемого раствора; при наличии в нем фосфорной кислоты (продукта окисления фосфора и фосфористой кислоты) получается желтый осадок.



б) Другую часть испытуемого раствора нейтрализуют аммиаком (без избытка), прибавляют магниальную смесь<sup>2</sup>, смешивают и добавляют одну треть объема 10% водного аммиака. В присутствии фосфорной кислоты получается кристаллический осадок:



в) Самой чувствительной реакцией на фосфорную кислоту является реакция с молибденовой синью (реактив Дениже).

При восстановлении молибденовой кислоты в сернокислом растворе  $[(NH_4)_2MoO_4 + H_2SO_4]$  металлической медью получается почти бесцветный раствор<sup>3</sup>. При добавлении нескольких капель этого реактива к жидкости, содержащей фосфорную кислоту (при нагревании), появляется синее окрашивание. Мышьяковая кислота также дает синее окрашивание.

## Реакции желтого фосфора

При положительном результате общих реакций на фосфористую кислоту и элементарный фосфор производится исследование на последний.

<sup>1</sup> 75 г растертого молибденовокислого аммония растворяют в 150 см<sup>3</sup> воды при добавлении небольшого количества аммиака и доливают воды до 500 см<sup>3</sup>. Этот раствор медленно вливают при помешивании в 500 см<sup>3</sup> азотной кислоты удельного веса 1,185. Рекомендуется оба раствора сохранять отдельно и сливать при надобности.

<sup>2</sup> 50 г кристаллического хлористого магния и 70 г хлористого аммония растворяют в 350 см<sup>3</sup> 10% водного аммиака и добавляют воды до 750 см<sup>3</sup>. После стояния в течение нескольких часов фильтруют.

<sup>3</sup> Подробности получения реактива см. «Определение элементарного фосфора в воздухе» (стр. 98).



1. При наличии в дистилляте желтого фосфора проба Шерера—побурение от паров бумажки, смоченной азотнокислым серебром (см. Предварительные испытания), дает *положительный* результат, не являясь, однако, окончательным доказательством наличия фосфора.

2. При более или менее значительных количествах фосфора в дистилляте<sup>1</sup> (что бывает редко) в дистилляте выделяются маслянистые прозрачные капли элементарного фосфора, застывающие в желтоватые крупинки. Последние, будучи вынуты из жидкости, *светятся в темноте* (вследствие окисления).

При отсутствии описанных явлений (что чаще и бывает) производят перегонку объекта<sup>2</sup> с водяным паром в *темной комнате*. При этом на границе, где водяные пары приходят в соприкосновение с воздухом<sup>3</sup> (окисление), наблюдается характерное *свечение*. Часто при *положительном* результате общих реакций на фосфор и фосфористую кислоту свечения не наблюдается вследствие полного окисления фосфора в фосфористую кислоту. Кроме того, целый ряд веществ препятствует свечению—таковы спирт, эфиры и прочие вещества, улетучивающиеся раньше фосфора и вытесняющие воздух из прибора. Далее идут фенолы, скипидар<sup>4</sup> (даваемый как противоядие), другие эфирные масла и главным образом *сероводород* (образующийся при гниении внутренностей).

Для удаления сероводорода дистиллят взбалтывают с *углекислым свинцом* ( $H_2S \rightarrow PbS$ ) и снова перегоняют.

Далее дистиллят вместе со следами осадка извлекают несколькими кубическими сантиметрами свежеперегнанного, вполне чистого *сероуглерода*<sup>5</sup>. Вытяжку выливают на большое часовое стекло в *темной комнате* и по испарении сероуглерода наблюдают, не появится ли свечение при трении остатка стеклянной палочкой.

### Количественное определение

Для количественного определения желтого фосфора (вместе с фосфористой кислотой) продолжают перегонку до тех пор, пока *перегоняющиеся пары* не перестанут давать пробу Шерера.

Перегон сливают в колбу с восходящим холодильником, прибавляют избыток насыщенной бромной воды, нагревают, а затем, удалив холодильник, выпаривают досуха, остаток растворяют в 10—20 см<sup>3</sup> воды и определяют фосфорную кислоту в виде пирофос-

<sup>1</sup> При этом ощущается характерный запах озона, образующегося при процессе медленного окисления фосфора.

<sup>2</sup> Или первоначального дистиллята.

<sup>3</sup> Сначала в горизонтальной трубке, соединяющей колбу с холодильником, затем в трубке самого холодильника.

<sup>4</sup> Willstätter, Berichte der Dtsch. Chem. Ges., 47, 4004, 1914 (в работе приводится объяснение этого явления: образование соединения между продуктами окисления фосфора и неопределенными соединениями, продукты разложения которых, покрывая фосфор, мешают доступу кислорода).

<sup>5</sup> Сероуглерод очищают, взбалтывая с раствором хлорной ртути, промывают и перегоняют.

фосфорной  
анализу  
Из

В ст  
ления  
примен  
редки.

Фос  
причин

В во

ных не

(содерж

чаи отр

бутылк

медлен

ван зем

с прим

Мал

изводст

отравл

Ино

быстро

ление

рает сп

одну-дв

вый пр

<sup>1</sup> На

лиз, кн.

<sup>2</sup> Об

фора в

<sup>3</sup> Су

канской

Journ. D

Children,

<sup>4</sup> В

Внутрен

То я

ленных

<sup>5</sup> Со

<sup>6</sup> В

<sup>7</sup> Ра

Обуха. С

<sup>8</sup> Не

никогда

в ней ле

также и

извержен

установи

фосфора)

Медгиз,



форнокислого магния— $Mg_2P_2O_7$  (см. руководства по количественному анализу)<sup>1,2</sup>.

Из результата условно вычисляют количество фосфора.

### Источники отравлений и токсикологическое значение

В старое время, вследствие применения фосфорных спичек, отравления фосфором были чрезвычайно часты. Теперь, с уничтожением применения желтого фосфора для изготовления спичек, они стали редки.

Фосфорное тесто и пилюли от крыс и мышей неоднократно были причиной отравления людей<sup>3,4</sup>.

В военное время, особенно в местностях, временно оккупированных неприятелем, бутылки и ампулы с зажигательной жидкостью (содержащей раствор желтого фосфора) давали многочисленные случаи отравлений скота у нас<sup>5</sup> и в Англии<sup>6</sup>. Скот на пастбищах разбивал бутылки, и облитая трава поедалась скотом. Растворенный фосфор медленно окисляется и долго фосфоресцирует, будучи адсорбирован землей, травой, ногами животных, кожей рук лиц, работающих с применением фосфора<sup>7</sup>.

Мало ядовитый сернистый фосфор, применяемый иногда при производстве спичек, дает все реакции желтого фосфора, но до сих пор отравлений им не наблюдалось.

Иногда при отравлении фосфором смерть наступает довольно быстро, что дает возможность открыть желтый фосфор. Часто отравление наступает медленно, организм борется с ядом<sup>8</sup> и человек умирает спустя более или менее продолжительное время (например, через одну-две недели). В этих случаях иногда удается открыть только первый продукт окисления фосфора—фосфористую кислоту, далее она

<sup>1</sup> Например, *Тредвелл*, Курс аналитической химии. Количественный анализ, кн. 1.

<sup>2</sup> Об определении малых количеств см. «Определение элементарного фосфора в воздухе» (стр. 98).

<sup>3</sup> Существуют и «медицинские» отравления. Так, в последнее время в американской печати появился ряд сообщений: *S. Blumenthal a. A. Lesser*, Amer. Journ. Diseases Children, 55, 1230, 1938; *L. W. Santag*, Amer. Journ. Diseases Children, 56, 114, 1938.

<sup>4</sup> В Москве был зарегистрирован один случай отравления фосфором (лебедя). Внутренности дымились и имели запах озона.

То же наблюдалось нами в отношении содержимого желудка свиней, отравленных преступниками-вредителями (преступление имело место вне Москвы).

<sup>5</sup> Сообщение *А. Г. Зайцевой*, Советская ветеринария, сентябрь 1944.

<sup>6</sup> В Англии: *Agriculture (Adams)*, 49, 61, 1942.

<sup>7</sup> Работы Института профессиональных заболеваний и гигиены имени Обуха. Стенсер, «Институт гигиены труда и профессиональных заболеваний».

<sup>8</sup> Необходимо отметить, что при подозрениях на отравление рвота почти никогда не собирается, несмотря на то, что при своевременном исследовании в ней легко можно было бы открыть фосфор (при отравлении им). Не собирается также и моча отравленного. Невозможность провести исследование рвотных извержений и мочи отравленного часто не дает возможности химическим путем установить отравление вследствие уничтожения яда в организме (например, фосфора). (Ср. «Основы судебной медицины», под ред. проф. Попова, стр. 340, Медгиз, 1938).



переходит в фосфорную кислоту, составную часть организма, и уже не остается каких-либо химических признаков введения в организм желтого фосфора.

В трупе, вследствие образования газообразных окисляющихся веществ и как следствие отсутствия доступа кислорода воздуха, фосфор может сохраняться продолжительное время<sup>1</sup>.

## ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД

(PH<sub>3</sub>)

### Токсикологическое значение

Многочисленные смертельные отравления газообразным фосфористым водородом наблюдались при действии влаги на железо-кремний (ферросилиций), содержащий фосфористый кальций (Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>):



В организме фосфористый водород быстро окисляется. Поэтому при отравлении им возможно, и то лишь в некоторых случаях, нахождение первого продукта его окисления—фосфористой кислоты—H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (см. общие реакции на фосфор и фосфористую кислоту).

Присутствие PH<sub>3</sub> в воздухе обнаруживается по его чесночному запаху. Обыкновенно ему сопутствует AsH<sub>3</sub><sup>2</sup>.

Карбид кальция (C<sub>2</sub>Ca), вследствие содержания в нем фосфида и арсенида кальция, дает при действии воды ацетилен с примесью фосфористого и мышьяковистого водорода, что повышает ядовитость ацетилена.

Все это делает возможным профессиональные отравления и требует определения фосфористого водорода совместно с мышьяковистым водородом.

### Определение фосфористого и мышьяковистого водорода в воздухе при их совместном присутствии<sup>3</sup>

**Принцип метода.** Метод основан на окислении фосфористого и мышьяковистого водорода бромом, на отделении мышьяка по восстановлению в виде треххлористого мышьяка при помощи отгонки и окисления последнего в мышьяковую кислоту. Фосфорная и мышьяковая кислоты определяются далее по Дениже.

<sup>1</sup> См. Poleck, Arch. der Pharm., 225, 1887; Hilger u. Nattermann, Forschungsberichte über Lebensmittel, 4, 241, 1897; K. Alpers, Pharm. Zschr., 58.

<sup>2</sup> PH<sub>3</sub> и AsH<sub>3</sub> открываются в воздухе по потемнению бумажек, смоченных раствором хлорной или бромной ртути (сероводород предварительно удерживается ватой, смоченной ацетатом свинца и высушенной).

**П р и л о ж е н и е** к количественному определению мышьяка см. М. С. Балская, Гигиена и санитария, № 5, 20 (1941). К определению фосфористого водорода—О. Д. Хализова, Диссертация, II ММИ, 1945.

<sup>3</sup> Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой, Гигиена труда и техника безопасности, № 3, 78 (1935).

Реак

бромист

4. Бису

Заб

послед

по 15 см

для ула

тягивает

ющей 20

Опре

телей п

на 150

вляются

трубка.

риковым

шлиф),

ником у

ба тако

второй

соедине

В пер

из погло

лодильн

(трубка

удержан

ливают

После

ного об

воронку

ного в 5

веса 1,19

Образ

холодиль

окисляет

разделе

тается ф

колбу сн

бане. Ост

берут дл

Опреде

выливают

ной воды

чительной

<sup>1</sup> Реакт

помещают

25 см<sup>3</sup> кон

медных опи

должение ч

ченный реа

7 Судебная



*Реактивы.* 1. Бромная вода, приготовленная на 10% растворе бромистого калия. 2. 40% раствор едкого натра. 3. Реактив Дениже<sup>1</sup>. 4. Бисульфит. 5. Соляная кислота удельного веса 1,19.

*Забор пробы воздуха.* Воздух просасывается через 3 соединенных последовательно поглотителя. В первые два поглотителя наливают по 15 см<sup>3</sup> бромной воды, в третий—15 см<sup>3</sup> 40% раствора едкого натра для улавливания паров брома. Воздух протягивается со скоростью, не превышающей 20 л в час.

*Определение.* Бромная вода из поглотителей переливается в колбу Эрленмейера на 150 см<sup>3</sup>. В эту колбу (рис. 6) вставляются капельная воронка и отводная трубка. Отводная трубка соединяется с шариковым холодильником (лучше через шлиф), поставленным вертикально. Приемником у холодильника служит вторая колба такого же объема, как и первая. Из второй колбы идет отводная трубочка, соединенная с третьей колбой.

В первую колбу помещают жидкость из поглотителей. Бром отгоняют через холодильник, собирают во вторую колбу (трубка холодильника опущена в воду для удержания брома) и дополнительно улавливают в последней колбе.

После удаления брома ведется упаривание жидкости до минимального объема, по возможности досуха. Затем через делительную воронку приливают восстановитель (0,5 г бисульфита, растворенного в 5 см<sup>3</sup> воды) и прибавляют 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты удельного веса 1,19.

Образующийся треххлористый мышьяк улетучивается через холодильник и, попадая в колбу, где имеется бромная вода, снова окисляется в мышьяковую кислоту. Таким образом, происходит разделение фосфорной и мышьяковой кислот. В первой колбе остается фосфорная кислота; раствор по возможности отгоняют, затем колбу снимают, содержание колбы выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> берут для колориметрического определения фосфорной кислоты.

*Определение мышьяковой кислоты.* Жидкость из второй колбы выливают в фарфоровую чашку, туда же добавляют 5 см<sup>3</sup> бромной воды для ускорения окисления (в случае, если бром в значительной степени улетучился) и упаривают на водяной бане досуха.

<sup>1</sup> Реактив Дениже готовится следующим образом: в колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> помещают 25 см<sup>3</sup> 10% раствора молибденовокислого аммония, прибавляют 25 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, по охлаждении смеси вносят 0,35 г медных опилок (электролитическая медь), добавляют до 250 см<sup>3</sup> водой. В продолжение часа жидкость взбалтывают, затем сливают в другую склянку; полученный реактив сохраняется в темном месте несколько месяцев.

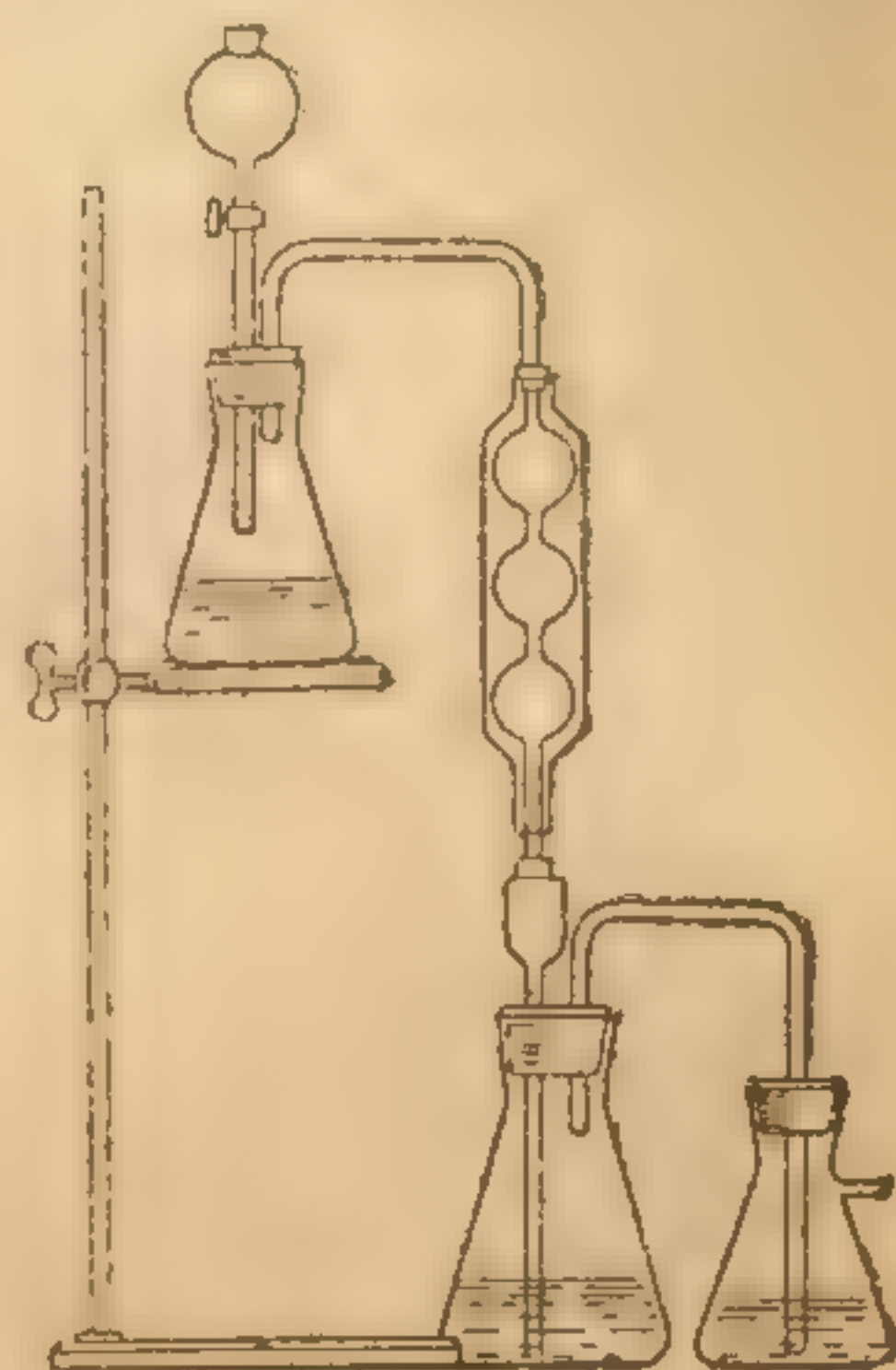


Рис. 6. Прибор для разделения мышьяка.



К сухому остатку прибавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> берут для колориметрического определения мышьяковой кислоты.

Затем готовят шкалу из стандартных растворов:

1.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 1 см<sup>3</sup> этого раствора соответствует 0,01 мг  $\text{PH}_3$  (навеска 0,263 растворяется в 250 см<sup>3</sup> воды, 1 см<sup>3</sup> этого раствора соответствует 0,1 мг  $\text{PH}_3$ ; при разбавлении в 10 раз водой получается раствор, 1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,01 мг  $\text{PH}_3$ ).

2.  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>; 1 см<sup>3</sup> его соответствует 0,01 мг  $\text{AsH}_3$  (навеска 0,1002 г растворяется в 250 см<sup>3</sup> воды, 1 см<sup>3</sup> этого раствора соответствует 0,1 мг  $\text{AsH}_3$ ; при разбавлении в 10 раз водой получается раствор, 1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,01 мг  $\text{AsH}_3$ ).

В ряд колориметрических пробирок вносятся стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1 см<sup>3</sup> его соответствует 0,01 мг  $\text{PH}_3$ ) и отдельно  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1 см<sup>3</sup> соответствует 0,01 мг  $\text{AsH}_3$ ). Шкала готовится с интервалом в 0,1 см<sup>3</sup> от 0,1 см<sup>3</sup> до 1 см<sup>3</sup>.

После внесения соответствующего количества стандартов во все пробирки доливают дистиллированной воды до 5 см<sup>3</sup>. Затем во все пробирки, как испытуемые, так и стандартные, приливают по 0,3 см<sup>3</sup> реактива Дениже. После этого все пробирки помещают на 10 минут в кипящую водяную баню: появляется синее окрашивание. По охлаждении производят сравнение опытных проб со стандартными. При расчете надо учитывать:

$v$ —общее количество протянутого воздуха;

$a$ —найденное количество  $\text{AsH}_3$  или  $\text{PH}_3$ ;

$b$ —количество раствора, взятого для определения;

$c$ —объем всей жидкости, в которой находится опытная проба.

Тогда  $\frac{a \cdot c}{b \cdot v}$  = количеству миллиграммов  $\text{AsH}_3$  и  $\text{PH}_3$  в 1 л воздуха.

Допустимое количество  $\text{AsH}_3$  0,0005 мг/л.

При нахождении в воздухе одного  $\text{PH}_3$  или  $\text{AsH}_3$  исследование упрощается: жидкость из поглотительных склянок (бромная вода) выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и из них 5 см<sup>3</sup> берут для сравнения со стандартами (см. выше) из  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при определении  $\text{PH}_3$  и из  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при определении  $\text{AsH}_3$ .

Определение в воздухе элементарного фосфора и его галогидных соединений (хлор-окись фосфора, треххлористый фосфор) при совместном присутствии<sup>2,3</sup>

Принципы метода. 1. Определение элементарного фосфора: а) поглощение раствором азотнокислого серебра; б) окисление образовав-

<sup>1</sup> Соль  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  выветривается на воздухе и поэтому должна быть перекристаллизована.

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой, Заводская лаборатория, VIII, 1940. Диссертация, II ММИ, 1945.

<sup>3</sup> Такое совместное присутствие имеет место на заводах приготовления хлорокиси фосфора.

До настоящего времени определялась общая сумма соединений фосфора. Раздельное определение О. Д. Хализовой публикуется впервые. Такое опреде-

яемого фосф (с выражени

2. Опре метрическ жением в Р)

3. Опре водой; б) ко кой кислоты количества и элементар

Реактив бромистого к серебра. 4. Р 1 см<sup>3</sup> этого р на 250 см<sup>3</sup> в

Поглощен глотителей. элементарно раствора  $\frac{n}{10}$  ром нитрата бурого цвет промывают д на фильтре с небольшими

Остаток рас твора опред бирку к 5 см вой сини, на менно с эт  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), 1 нагревания и для стандар

После ок рирование. ствует элем в 5 см<sup>3</sup>.

Вторая с

ление имеет б элементарного

<sup>1</sup> Трехокис аммония до ис веса 1,84, нагр ной трехокиси 5—10 минут д

В остывши бавляют 0,15 3—5 минут. П вается. В рас вливается.

Другой с



ншего фосфида ( $\text{Ag}_3\text{P}$ ); в) определение фосфорной кислоты по Дениже (с выражением в Р).

2. Определение хлорокиси фосфора: а) поглощение водой; б) колориметрическое определение фосфорной кислоты по Дениже (с выражением в Р).

3. Определение треххлористого фосфора: а) поглощение бромной водой; б) колориметрическое определение общего количества фосфорной кислоты по Дениже (с выражением в Р); в) выпитание из общего количества фосфора количества Р в виде хлорокиси фосфора (2) и элементарного фосфора (1).

**Реактивы.** 1. Бромная вода, приготовленная на 10% растворе бромистого калия, 2. 40% раствор едкого натра. 3.  $\frac{n}{10}$  раствор нитрата серебра. 4. Раствор молибденовой сини<sup>1</sup>. 5. Раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 1 см<sup>3</sup> этого раствора соответствует 0,01 мг фосфора (навеска—0,0288 г на 250 см<sup>3</sup> воды).

**Поглощение и определение.** Поглощение идет в трех системах поглотителей. Первая система поглотителей служит для определения элементарного фосфора—три поглотителя, содержащих по 15 см<sup>3</sup> раствора  $\frac{n}{10}$  нитрата серебра. Пары элементарного фосфора с раствором нитрата серебра образуют фосфид серебра  $\text{Ag}_3\text{P}$ —осадок темного бурого цвета. Осадок отфильтровывают на шоттовской пластинке, промывают два раза по 5 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Затем прямо на фильтре обрабатывают 10 см<sup>3</sup> бромной воды, приливая последнюю небольшими порциями. Жидкость выпаривают на водяной бане. Остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и в 5 см<sup>3</sup> раствора определяют фосфорную кислоту. В колориметрическую пробирку к 5 см<sup>3</sup> испытуемого раствора прибавляют 2 капли молибденовой сини, нагревают на кипящей водяной бане 10 минут. Одновременно с этим готовят шкалу из стандарта (стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), 1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,01 мг фосфора. Условия нагревания должны быть строго одинаковы как для опытных, так и для стандартных проб.

После охлаждения растворов в пробирках производят колориметрирование. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует элементарному фосфору. Чувствительность метода—0,001 мг в 5 см<sup>3</sup>.

Вторая система поглотителей (три поглотителя) наполняется

ление имеет большое значение, так как действие на организм человека паров элементарного фосфора и его галоидных соединений не одинаково.

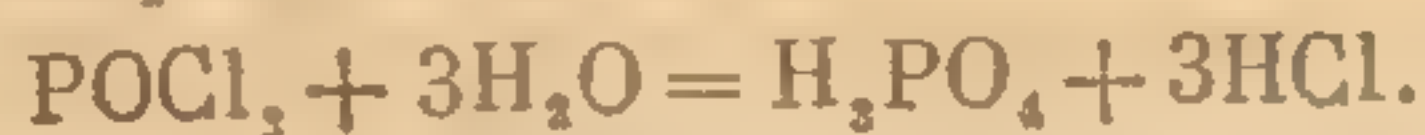
<sup>1</sup> Трехокись молибдена получают прокаливанием молибденовокислого аммония до исчезновения запаха аммиака. К 50 см<sup>3</sup> серной кислоты удельного веса 1,84, нагретой до выделения белых паров, прибавляют 3 г порошкообразной трехокиси молибдена и нагревают раствор на водяной бане в течение 5—10 минут до полного растворения введенного реактива.

В остывший раствор вливают 50 см<sup>3</sup> воды, в разогревшуюся жидкость прибавляют 0,15 г чистого порошкообразного молибдена и нагревают в течение 3—5 минут. Полученный реактив синего цвета. Внесенный в воду, он обесцвечивается. В растворе, содержащем фосфорную кислоту, синяя краска восстанавливается.

Другой способ приготовления молибденовой сини см. стр. 97.



дистиллированной водой. В водном поглотителе определяется фосфорная кислота из хлорокиси фосфора:



К 5 см<sup>3</sup> испытуемой пробы (каждый поглотитель целесообразно исследовать отдельно) в колориметрическую пробирку прибавляют 2 капли молибденовой смеси и ведут определение, как указано выше. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует фосфору, образовавшемуся из хлорокиси фосфора. Для пересчета на количество хлорокиси фосфора найденное количество фосфора надо умножить на коэффициент

$$\frac{\text{POCl}_3}{\text{P}} = 4,94.$$

Третья система также состоит из трех поглотителей: в двух поглотителях по 15 см<sup>3</sup> бромной воды, в третьем 40% раствор едкого натра для поглощения паров брома. В этих поглотителях происходит поглощение элементарного фосфора, хлорокиси фосфора и треххлористого фосфора. Треххлористый фосфор и элементарный фосфор окисляются до фосфорной кислоты. Бромную воду из двух поглотителей (щелочь не исследуется) выпаривают на водяной бане, к остатку прибавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В 5 см<sup>3</sup> колориметрически определяют фосфорную кислоту. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует элементарному фосфору и фосфору галоидных соединений. Все три системы поглотителей ставятся в одной «точке». Скорость берется одна и та же, не больше 20 л в час.

Расчеты:

- с—общее количество фосфора (выраженное в Р), найденное из исследования жидкости бромных поглотителей;
- б—количество фосфора (выраженное в Р), найденное из исследований водных поглотителей (POCl<sub>3</sub>);
- а—количество элементарного фосфора из фосфида;
- 4,94—коэффициент перевода фосфора (Р) в POCl<sub>3</sub>;
- 4,42—коэффициент перевода фосфора в PCl<sub>3</sub>;
- ν—литраж пропущенного воздуха.

I. Количество элементарного фосфора (Р)  $\frac{a}{\nu} = m$  мг Р в 1 л.

II. Количество хлорокиси фосфора (POCl<sub>3</sub>):

$$\frac{b \cdot 4,94}{\nu} = n \text{ мг POCl}_3 \text{ в 1 л.}$$

III. Количество треххлористого фосфора (POCl<sub>3</sub>):

$$\frac{c - (a + b) \cdot 4,42}{\nu} = p \text{ мг PCl}_3 \text{ в 1 л.}$$

### ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·(ОН)<sub>2</sub>]

Военное время, стеснение и приобретение спиртных напитков вызвали применение этиленгликоля в качестве их заменителя, чему способствовали его опьяняющие свойства, сладкий вкус и применение его растворов в качестве незамерзающей жидкости для радиато-

ров 'мото  
неядовит  
некоторые  
случаи о  
заставили  
Объект  
Этиленгли  
на глицер  
нейтральн  
гоняется т  
содержани  
переведени

1. К ж  
раствор су  
с синим о  
образован  
2. Част  
(уд. вес 1  
д о с у х а  
а) Част  
твора исп  
серной кис  
нилами на  
цию до пол  
зуют амми  
док, нера  
б) Част  
кислотой и  
(CO).  
с) Част  
серной кис  
кипения—1

<sup>1</sup> Пример  
добавлениями

<sup>2</sup> Kabert,

<sup>3</sup> При эт  
низме в ядов  
окисления, ка  
гликолем со  
чества криста  
тельного окис  
ранц и М. Ле  
показывают,  
валентные д  
обусловливае  
вращения эти  
точный прод



ров моторов (антифриз)<sup>1</sup>. Этиленгликоль долгое время считался неядовитым<sup>2</sup>, даже рекомендовался в качестве растворителя для некоторых медикаментов (подкожные инъекции). Многочисленные случаи смертельных отравлений при его применении для питья заставили считать его чрезвычайно ядовитым<sup>3</sup>.

Объектом исследования является сам этиленгликоль и его смеси. Этиленгликоль представляет бесцветную густую жидкость, похожую на глицерин, с температурой кипения  $197^{\circ}$ , без запаха, в растворе нейтральной реакции. В следах перегоняется с водяным паром, перегоняется также со спиртом. Открытие его сводится к констатированию содержания в нем более одного гидроксила (многоатомный спирт) и переводению его в щавелевую кислоту.

### Реакции этиленгликоля

1. К жидкости прибавляют избыток едкого натра и по каплям раствор сульфата меди: образующаяся гидроокись меди растворяется с синим окрашиванием. Отличием от глицерина служит отсутствие образования акролеина при нагревании с  $\text{NaHSO}_4$ .

2. Часть жидкости смешивают с 5 ч. воды и с азотной кислотой (уд. вес 1,4) и выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане до с у х а, повторяя эту операцию:

а) Часть кристаллов (остатка) растворяют в воде. Каплю раствора испытывают раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте на отсутствие азотной кислоты. При посинении дифениламина весь раствор снова выпаривают досуха и повторяют операцию до полного удаления азотной кислоты. Затем раствор нейтрализуют аммиаком и прибавляют хлористого кальция: получается осадок, нерастворимый в уксусной кислоте.

б) Часть кристаллов смешивают с концентрированной серной кислотой и нагревают: выделяется газ, горящий голубым пламенем (CO).

в) Часть кристаллов растворяют в воде, подкисляют разведенной серной кислотой, добавляют перманганата калия и нагревают до кипения—происходит обесцвечивание.

<sup>1</sup> Применяются растворы этиленгликоля сами по себе и с различными добавлениями—предмет многочисленных патентов.

<sup>2</sup> Kabert, *Lehrbuch der Intoxicationen* и др.

<sup>3</sup> При этом упускалось из вида, что этиленгликоль превращается в организме в ядовитую щавелевую кислоту и предшествующие ей продукты неполного окисления, как мономерный глиоксаль ( $\text{НСО} \cdot \text{СО} \cdot \text{Н}$ ). Хотя отравления этиленгликолем сопровождаются отложением в органах (в почках) большого количества кристаллов щавелевокислой извести, так как  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ —продукт окончательного окисления гликоля, но опыты на животных [М. Г. Милинос, Л. Роме-ранц и М. Ложкина, *Amer. Journ. Pharm.*, 115, 51. *Chem. Abstr.*, 37, 4136 (1943)] показывают, что щавелевая кислота лучше переносится животными, чем эквивалентные дозы этиленгликоля, следовательно, токсичность этиленгликоля обуславливается не одной щавелевой кислотой, но и другими продуктами превращения этиленгликоля как мономерный глиоксаль  $\text{ОНС}-\text{СН} \cdot \text{О}$ —промежуточный продукт окисления.



## Открытие этиленгликоля во внутренних

Открытие основывается на летучести следов этиленгликоля с водяным паром<sup>1</sup>.

Часть внутренних, преимущественно желудка с его содержимым, взятую в возможно большем количестве, подкисляют и подвергают перегонке с водяным паром (при наличии парообразователя); собирают не менее 500 см<sup>3</sup> перегона. Перегон смешивают с 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают, повторяя эту операцию не менее трех раз. Затем остаток высушивают досуха, растворяют в 1—5 см<sup>3</sup> воды, убеждаются в отсутствии азотной кислоты (проба с дифениламином в концентрированной серной кислоте). В случае ее присутствия снова с водой выпаривают досуха (при надобности операции повторяют до полного удаления азотной кислоты). Раствор подщелачивают аммиаком, прибавляют хлористого кальция и оставляют на 2—3 суток в теплом месте.

Полученный кристаллический осадок или муть пробуют на нерастворимость в разведенной уксусной кислоте (которая должна быть проверена бумажкой «конго»). При наличии в объекте этиленгликоля, в следах перегонявшегося с водяным паром, при таком окислении получается осадок или муть щавелевокислого кальция, нерастворимого в разведенной уксусной кислоте.

Сравнивают под микроскопом формы кристаллов, полученных при вышеприведенной обработке объектов с кристаллами щавелевокислого кальция, полученными из очень разведенных растворов щавелевой кислоты (форма почтовых конвертов). Положительная проба получается при наличии 0,1 г этиленгликоля в исследуемой части внутренних.

<sup>1</sup> А. Степанов и А. И. Федорова, «Методическое письмо Главной судебно-медицинской экспертизы от 22 мая 1943 года».

Изоб-  
щих бы-  
веществ  
веществ  
дукты,

Пом-  
рушения  
нений,  
с пере-  
Част

полного  
вается  
не содер-  
лагаются

Измен-  
самым у-  
разработ-  
заклуча-  
действием  
на соля-

Разру-  
внутрен-  
продукто-

<sup>1</sup> Нар-  
<sup>2</sup> Эти-  
ванные со-  
соединения

<sup>3</sup> Р. Р.  
Из ра-  
нами прим-  
судебных  
являлся м-  
чался в 19

<sup>4</sup> Хло-  
падению,



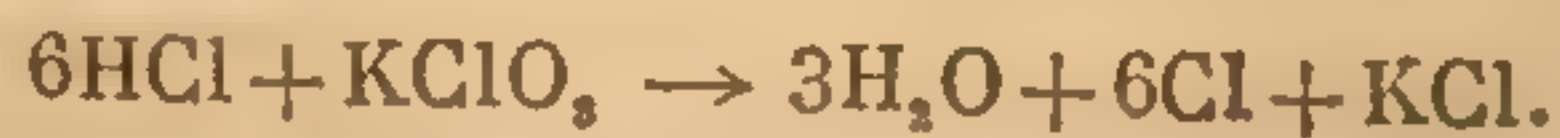
## РАЗРУШЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изолирование соединений мышьяка, тяжелых металлов<sup>1</sup>, могущих быть ядами, возможно лишь по разрушении органических веществ, прежде всего белков, углеводов и некоторых других веществ<sup>2</sup>, образующих ткани и жидкости организмов, пищевые продукты, лекарства и пр.

Помимо удаления большой массы органического вещества, разрушение имеет целью выделение искомым тел и комплексных соединений, образуемых белками и другими органическими веществами, с переводением искомым тел в ионы.

Часто разрушение органических тел не может быть доведено до полного превращения их в неорганические соединения, а ограничивается переводением в смесь более простых органических веществ, не содержащих комплексов искомым тел или комплексы которых разлагаются при последующих реакциях.

Из многочисленных способов разрушения, описанных в литературе, самым универсальным и почти всегда применимым оказался способ, разработанный Р. Фрезениусом и Бабо<sup>3</sup>. Метод Фрезениуса и Бабо заключается в разрушении хлором<sup>4</sup> в момент его образования, при действии хлорноватокислого калия ( $\text{KClO}_3$  — бертолетовой соли) на соляную кислоту:



Разрушение этим способом *всегда* применяется при исследовании *внутренностей* и в большинстве случаев при исследовании пищевых продуктов животного происхождения и пр.

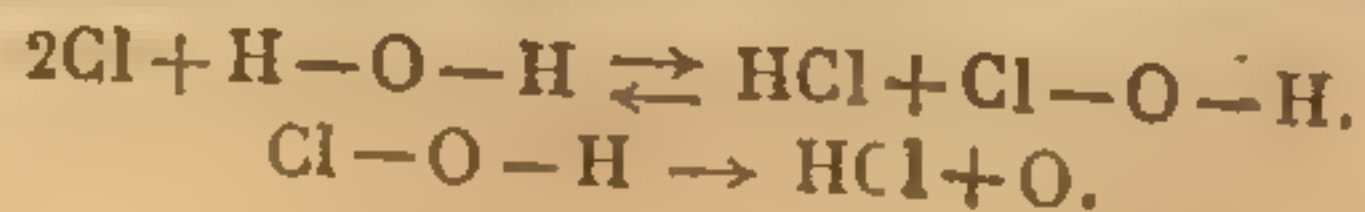
<sup>1</sup> Наряду с ними и бария.

<sup>2</sup> Эти вещества образуют с тяжелыми металлами и мышьяком *неионизированные* соединения, как, например, производные *арсенобензола*, органические соединения ртути, соединение меди с хлорофиллом и пр.

<sup>3</sup> R. Fresenius и L. Babo, Liebigs, Annalen der Chem. u. Pharm., 49, 287, 1844.

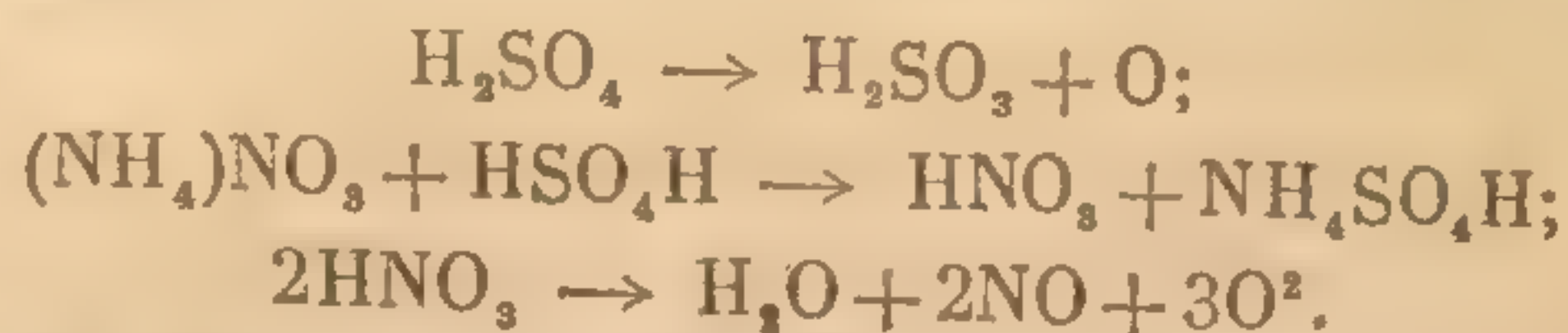
Из различных вариантов этого способа ниже будет описан тот, который нами применяется с 1902 г. В общих чертах этим способом пользовался ряд судебных химиков Московского врачебного управления, последним из которых являлся мой учитель в области судебной химии А. И. Богословский (скончался в 1902 г.). Затем этот вариант в деталях постепенно изменялся мной.

<sup>4</sup> Хлор до конца хлорирует органическое вещество, что ведет к его распадению, затем окисляет:





Далее общим методом, с более узкой областью применения, является разрушение *серной кислотой с азотнокислым аммонием* (по нашему способу<sup>1</sup>).



Применение этого способа оказалось почти неизбежным при разрушении объектов, богатых *углеводами*, например, пищевых смесей, хлеба, муки, патоки, растительных консервов и пр.

Способ оказался удобным и при исследовании животных консервов, при разрушении *остатка мочи* (по ее выпаривании, см. ниже), органических красок и вообще тех объектов, которые исследуются в сравнительно *небольших количествах и трудно разрушаются*.

Из методов, предложенных в последние годы, следует упомянуть разрушение органических веществ пергидролем в присутствии концентрированной серной кислоты. Малая доступность пергидроля для судебнохимических лабораторий ограничивает применение этого метода<sup>2</sup>.

Из частных методов разрушения с ограниченной областью применения мы рассмотрим:

1. *Сплавление с содой и натриевой селитрой*. Применение метода возможно только при исключении из плана исследования *определения соединений ртути*<sup>3</sup>, далее применение его возможно лишь при небольшом количестве объекта. Таково *добавочное разрушение* при способе Фрезениуса и Бабо органических веществ, отделенных с сернистыми соединениями мышьяка, сурьмы и олова (стр. 127), разрушение пилюль, органических красок, органических препаратов мышьяка (например, сальварсана), остатка мочи—при малых количествах его. Особенно удобен этот способ при специальном исследовании перечисленных объектов на мышьяк.

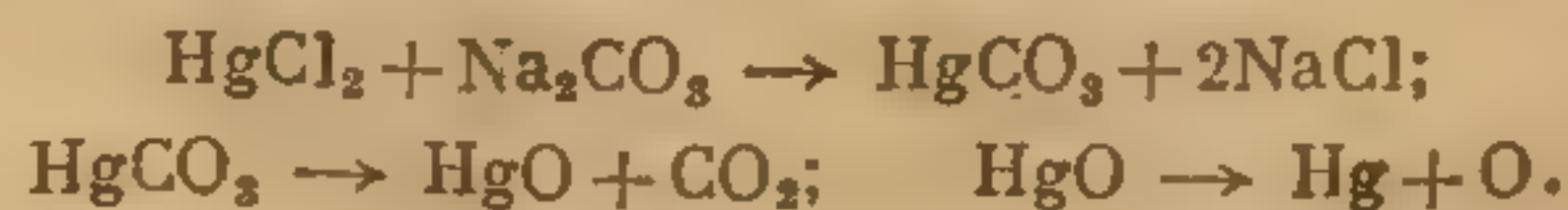
2. *Простое сожигание прокаливанием* применимо лишь в немногих случаях<sup>4</sup>, например, при специальном исследовании на медь зеленых растительных консервов.

<sup>1</sup> Способ применяется в моей лаборатории с 1903 г. На него мной указывается в работе «Нитрование при помощи азотнокислых солей», Журнал прикладной химии, 1, 1924.

<sup>2</sup> Органическое вещество окисляется, отнимая кислород, восстанавливая серную кислоту в сернистую ( $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), азотную—в окись азота (и другие окислы).

<sup>3</sup> Из предложений этого рода можно назвать работу О. А. Шрейбер, Лабораторная практика, 15, № 7—8, 28 (1940).

<sup>4</sup> При этих условиях образуется и улетучивается *металлическая ртуть*.



<sup>5</sup> При прокаливании восстанавливаются и улетучиваются металлы: свинец, ртуть, цинк, особенно *мышьяк*.

Тверд  
и пр.) из  
стр. 15).

Если  
то исслед  
(для разл  
в фарфор  
низкой т

Если  
его слабо  
щают (пр  
(при раз

Колич  
от общего  
умерший  
которого  
или когда  
дится бра

При м  
приходит  
которых  
нии жидк

При з  
нию (напр  
и т. п.),  
на отдель  
соединив

Парал  
пой опыту  
(учитывая  
объекта об  
из одного  
чения), н

Далее  
при тех ж  
их действи

РАЗР  
(БЕ

Объект  
стую кругл

<sup>1</sup> Как  
количествах

<sup>2</sup> Налич  
кислотой и

<sup>3</sup> Чрезв  
«пирекс», из



## ОБЩАЯ ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ К РАЗРУШЕНИЮ

Твердые вещества (внутренности, остатки пищи, пищевые продукты и пр.) *измельчаются* и перемешиваются<sup>1</sup> (см. «Взятие средней пробы», стр. 15).

Если объект содержит спирт в качестве консервирующего вещества, то исследуемый объект *слабо* подщелачивают углекислым натрием (для разложения летучих хлоридов мышьяка, ртути и пр.), помещают в фарфоровую чашку и спирт отгоняют на водяной бане при возможно низкой температуре (40—50°)<sup>2</sup>.

Если количество жидкого объекта (например, мочи) велико, то его *слабо* подщелачивают и в фарфоровой чашке на водяной бане *сгущают* (при разрешении по *Фрезениусу и Бабо*) или выпаривают *досуша* (при разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием).

Количество объекта, которое берется для разрушения, зависит от *общего* количества объекта и обстоятельств дела. Например, если умерший жил после отравления сравнительно долгое время, в течение которого шло выделение принятого яда (например, препаратов ртути), или когда есть указания на малую дозу принятого яда и т. д., приходится брать возможно большее количество объекта.

При малых количествах доставленного для разрушения объекта приходится употреблять и остатки от перегонки с водяным паром, из которых избыток воды удаляется, как описано выше при исследовании жидкостей.

При значительных количествах объекта, подлежащих разрушению (например, 400—500 г внутренностей, 50—100 г хлеба или муки и т. п.), целесообразно, а иногда даже необходимо разделить объект на отдельные порции (две, три и т. д.) и разрушать их отдельно, соединив затем полученные жидкости.

Параллельно с разрушением органического вещества ставят «слепой опыт». При его постановке берут те же количества реактивов (учитывая при нескольких разрушаемых порциях одного и того же объекта общее количество реактивов), при тех же условиях, в колбе из одного и того же сорта стекла (желательно из одной партии получения), но *без объекта*.

Далее при «слепом опыте» производятся все те же манипуляции, при тех же условиях, с теми же количествами реактивов и временем их действия, как и с объектом.

## РАЗРУШЕНИЕ ХЛОРНОВАТОКИСЛЫМ КАЛИЕМ $KClO_3$ (БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛЮ) И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Объект подготовленный, как сказано выше, помещают в объемистую *круглодонную* колбу<sup>3</sup>, заполняя не более  $\frac{1}{2}$  ее объема (напри-

<sup>1</sup> Как было упомянуто в «Общих правилах», все берется в определенных количествах (по весу).

<sup>2</sup> Наличие спирта может обуславливать взрыв при разрушении соляной кислотой и хлорноватокислым калием.

<sup>3</sup> Чрезвычайно желательно употребление колб твердого стекла, например, «пирекс», или другого, сходного с ним по твердости, не отдающего мышьяка.



мер, для 100—200 г объекта берут колбу на 1—1½ л). Отверстие колбы закрывается *новой корковой пробкой* с проходящей через нее легкой стеклянной трубкой (в 75—100 см), изогнутой в виде спирали или в обе стороны углами и являющейся воздушным холодильником, задерживающим следы паров (рис. 7).

Колбу глубоко помещают в водяную баню, обернув кольцо полосками бумаги или ткани.

Объект смешивают с приблизительно 12% соляной кислотой<sup>1</sup> до образования *жидкой кашицы*.

Применение более концентрированной кислоты вело бы к ускорению разрушения, но и в известной мере к реакции ее с соединениями мышьяка:



к образованию *трихлористого мышьяка*, который легко улетучивается. Достаточное количество воды, сдвигая равновесие влево, предохраняет от улетучивания следов мышьяка.

При исследовании жидкостей прибавляют концентрированную кислоту с таким расчетом, чтобы количество HCl было приблизительно равно 12%.

Далее прибавляют *небольшими порциями бертолетову соль* (например, 1—2 г) в виде кристаллов<sup>2</sup> и *только после этого* нагревают водяную баню. Добавление бертолетовой соли вызывает образование хлора, который, реагируя с водой, обуславливает окисление:

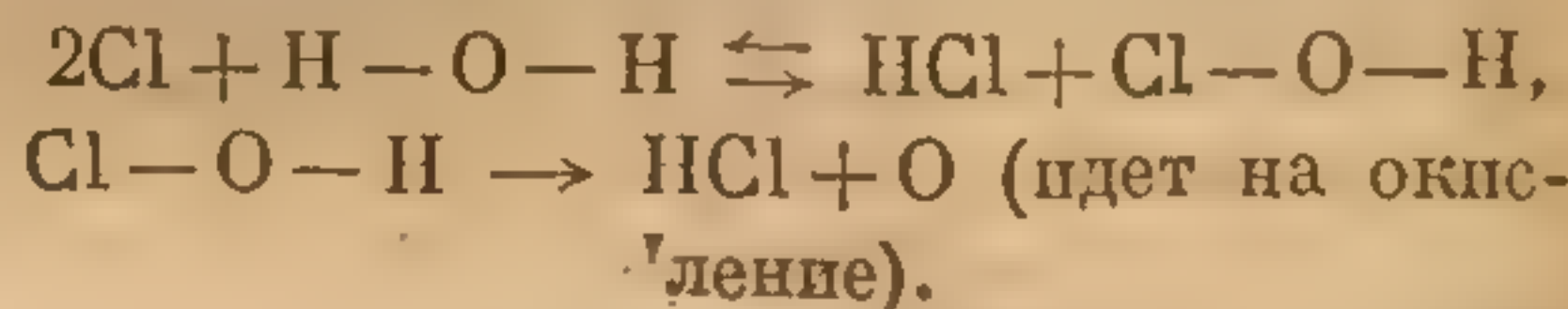
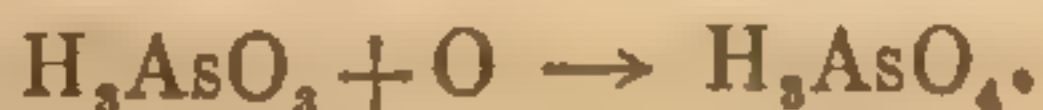


Рис. 7. Разрушение органических веществ при помощи бертолетовой соли и соляной кислоты.

При окислении, наряду с разрушением органического вещества, мышьяковистая кислота ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) переходит в мышьяковую ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )



Последняя труднее реагирует с хлористым водородом, труднее образует летучий трихлористый мышьяк.

<sup>1</sup> Следовательно, при соляной кислоте удельного веса 1,12 ее разбавляют равным объемом воды, при кислоте 1,19 разбавляют приблизительно в отношении 1 : 3 и т. д.

<sup>2</sup> Прибавление бертолетовой соли в виде *кристаллов*, а равно и малыми порциями, обуславливает более медленную реакцию ее с соляной кислотой, наиболее полезную работу хлора, с наименьшим его улетучиванием.

Брилянт (*Braylants*, Jahresber. der Pharm., 1902, 679) рекомендует употребление *таблеток* из  $\text{KClO}_3$ .

Нагрев не допуск

В случается (во (той же ко дые части менных эл Далее иде

Опера постоянны добавлении происходи мени, изме требуют ра их количе мого разр особенно б мер, при

Постоя порций бер все-таки т

В судеб еского инстит мости времен +HCl) от с порциями, хлор (после, сокращает вр объекта: на в них, содер «фактической ство и налич например, 10 селсезенки и случаях нами для разруше желтому окр объекта коле

Часто п быстрого раз ром в щелоч ние немногих практических указаний о пр соединений м

<sup>1</sup> Часто m dung der Gi

<sup>2</sup> Судебн ского инстит разрушении обнаружен м отмечено (пр в пищу. При торий не бь



Нагревание продолжают, добавляя *малыми* порциями  $\text{KClO}_3$ , не допуская ее избытка.

В случае, когда, несмотря на добавление  $\text{KClO}_3$ , хлора не выделяется (вследствие израсходования  $\text{HCl}$ ), добавляют соляной кислоты (той же концентрации, как и при начале разрушения). Сначала твердые части объекта переходят в раствор, происходит разрушение форменных элементов, но еще не разрушение органического вещества<sup>1</sup>. Далее идет уже самое разрушение, превращение в более простые тела.

Операцию ведут до тех пор, пока цвет жидкости будет *оставаться постоянным*, например, при нагревании в течение 20—30 минут без добавления бертолетовой соли по израсходованию хлора не будет происходить *потемнения*. Это требует сравнительно долгого времени, измеряемого днями, а не только часами. Различные вещества требуют различного времени для своего разрушения при одинаковых их количествах. Так, например, стенки желудка *со следами* содержимого разрушаются быстро. При содержании же в желудке пищи, особенно богатой углеводами, разрушение очень замедляется (например, при больших порциях—до 5—7 дней).

Постоянный надзор за разрушением, *частое* добавление *малых* порций бертолетовой соли значительно сокращают время разрушения, все-таки требуя от работающего запаса терпения.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины была проведена работа по изучению зависимости времени разрушения объектов хлоратом калия и соляной кислотой ( $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ ) от способа добавления хлората. Оказалось, что добавление *малыми* порциями, но при постоянном наблюдении, чтобы всегда был действующий хлор (последнее достигается добавлением *малых* порций по 0,5—1 г), весьма сокращает время *фактического* разрушения. Понятно, имеет значение и характер объекта: наименьшего времени требует желудок и кишечник при отсутствии в них содержимого: разрушение 100 г объекта достигается в течение 10 часов «фактической» работы; 300 г разрушается в течение 18 часов. Больше количество и наличие содержимого желудка и кишок потребовало и большего времени: например, 100 г объекта—18 часов. На разрушение других органов (печени, селезенки и пр.) при 100 г объекта затрачивалось от 12 до 32 часов. Во всех случаях нами указываются часы «фактической» работы, когда все время в колбе для разрушения поддерживается максимальное количество хлора, что заметно по желтому окрашиванию содержимого колбы. При этом количество хлората на 100 г объекта колебалось от 10 до 25 г (Е. Е. Рождественская).

Часто появляются работы, претендующие показать возможность более быстрого разрушения органических веществ, например, при разрушении хлором в щелочной среде, разрушении газообразным хлором («разрушение в течение немногих часов») и т. д. Упомянутые способы очень соблазняют многих практических работников. Между тем во *всех* этих работах совершенно нет указаний о проверке, насколько идет разрушение комплексных (с белками и пр.) соединений металлов, в какой степени они еще осаждаются сероводородом<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Часто в учебниках судебной химии (например, W. Autenrith, Die Auffindung der Gifte, 223, 1923) смешиваются эти две стадии разрушения.

<sup>2</sup> Судебнохимическим отделением Государственного научно-исследовательского института судебной медицины отмечен случай, когда при «ускоренном» разрушении муки в одной из лабораторий в исследованных образцах не был обнаружен мышьяк, найденный двумя другими лабораториями. То же было отмечено (при переэкспертизе) по отношению к свинцу, перешедшему из полуды в пищу. При «ускоренном» разрушении в одной из судебнохимических лабораторий не был найден свинец.



Имеет значение не только общее количество органических веществ, оставшихся в растворе после разрушения, но их способность удерживать металлы в виде комплексов, не дающих реакций на ионы данного металла.

Сказанное относится особенно к соединениям ртути. Судебнохимическая практика (перезэкспертиза) знает многочисленные случаи, когда при заведомых отравлениях ртутью она не была найдена судебнохимическими лабораториями вследствие неполноты разрушения.

Когда достигнуто указанное *отсутствие изменений цвета*, дальнейшее продолжение операции уже не достигает цели. Все же при этом способе остается довольно большое количество органических веществ, присутствие которых проявляется при последующем осаждении металлов сероводородом (см. 126); с ними вместе они переходят в осадок<sup>1</sup>, маскируя цвет сернистых соединений. Иногда при наличии углеводов осадок от сероводорода имеет *оранжево-красный*<sup>2</sup>, *краснобурый* цвет вследствие осаждения оставшихся неразрушенными органических веществ.

С другой стороны, этот недостаток метода—неполнота разрушения—является и *полезным*. Неразрушенные вещества, представляя собой коллоиды, при пропускании сероводорода им осаждаются, увлекая за собой следы *сернистых металлов*, образующих при малых концентрациях также коллоидальные растворы или суспензии, чрезвычайно долго не осаждающиеся.

По окончании разрушения жидкость переливают в объемистую фарфоровую чашку, разбавляют в пять-шесть раз дистиллированной водой<sup>3</sup> (до содержания приблизительно 2% HCl) и для удаления хлора ставят на слабо нагретую водяную баню (50°)<sup>4</sup>. В отсутствии хлора убеждаются при помощи бумажки, смоченной подкислым крахмалом и крахмальным клейстером, синеющей от паров хлора.

Затем жидкость профильтровывают через небольшой фильтр. На фильтре могут быть прежде всего плохо разрушающиеся при этих условиях жиры, остатки клетчатки и белые осадки *хлористого серебра, сернокислого селенца и сернокислого бария*<sup>5-6</sup> (в виде которых осаждаются серебро, свинец и барий).

<sup>1</sup> В этих случаях необходимо дополнительное разрушение (стр. 127). Методы судебной химии часто не известны химикам, определяющим металлы в пищевых продуктах. Так, ими иногда не применяется вышеупомянутое «добавочное» разрушение. Например, *Е. Денсен* (Arch. der Pharm., 264, 360) пишет, что разрушение бертолетовой солью и соляной кислотой не дает точных результатов. Поэтому автор рекомендует добавочное разрушение сплавлением с содой и селитрой как новый метод, в то время как он является *обязательным* при судебнохимических исследованиях.

<sup>2</sup> Иногда этот осадок имитирует сернистую сурьму, приводя в некоторых случаях даже к ошибкам недостаточно опытных химиков.

<sup>3</sup> При большой концентрации кислоты (ее избытке) может образоваться летучий  $AsCl_3$  (см. выше).

<sup>4</sup> Иногда для удаления хлора нагревают жидкость (до 50°) прямо в колбе, пропуская промытый воздух при помощи насоса, аспиратора или баллона с сифоном.

<sup>5</sup> Серная кислота, осаждающая эти металлы, отчасти является составной частью организмов и образуется при разрушении вследствие окисления серы белков.

<sup>6</sup> При разрушении костистых рыб получается обильный осадок сернокислого кальция, что надо иметь в виду при их разрушении.

Осадок  
для дальн  
рат же (о  
сероводор

РАЗР

Объект  
готовку о  
в объеми  
берут ча  
мощи сте  
количеств  
кислоты (

Вскоре  
с бурным  
да. Когда  
хоть, при  
циями вы  
ний<sup>3</sup>. Ко  
пениться,  
необходим  
ной серной  
колб Кьел  
вины их об  
центриров  
в колбы, и  
гревают н  
вой тарел  
железного  
ном поло

Затем о  
сухой азо  
количества  
дили из к

Нагрева  
жидкость  
желтоватой  
Жидкос  
воды (поня  
При это  
свинца (P

<sup>1</sup> Описан  
<sup>2</sup> Больш  
<sup>3</sup> Чрезв  
(варыв!). П



Осадок (обозначим его буквой А) промывают водой и оставляют для дальнейшей обработки и открытия названных металлов. Фильтрат же (от осадка А) оказывается уже подготовленным для осаждения сероводородом.

## РАЗРУШЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И АЗОТНОКИСЛЫМ АММОНИЕМ<sup>1</sup>

Объект, по возможности освобожденный от воды (см. «Общую подготовку объектов к разрушению») и хорошо измельченный, помещают в объемистую фарфоровую чашку<sup>2</sup> (например, на 5—10 г объекта берут чашку в 1 л), смешивают при помощи стеклянной палочки с пятикратным количеством концентрированной серной кислоты (удельного веса 1,84) и нагревают на водяной бане.

Вскоре начинается обугливание, часто с бурным выделением угольного ангидрида. Когда бурная реакция начинает стихать, прибавляют очень маленькими порциями высушенный азотнокислый аммоний<sup>3</sup>. Когда жидкость перестанет сильно пениться, ее переливают (при этом, если необходимо, разбавляют концентрированной серной кислотой) в одну или несколько колб Кьельдаля (заполняя не более половины их объема), ополаскивают чашку концентрированной серной кислотой, сливая в колбы, и с осторожностью постепенно нагревают на сетке с асбестом или асбестовой тарелке, укрепив колбу при помощи железного кольца на штативе в наклонном положении (рис. 8).

Затем очень небольшими порциями прибавляют время от времени сухой азотнокислый аммоний. Последний прибавляется в таких количествах, чтобы желто-оранжевые пары окислов азота не выходили из колбы.

Нагревание и добавление нитрата продолжают до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной (или в крайнем случае лишь слабо желтоватой).

Жидкость охлаждают и разбавляют десятикратным количеством воды (понятно, вливая кислоту в воду).

При этом может выделяться белый осадок или муть сернокислого свинца ( $PbSO_4$ ) и сернокислого бария ( $BaSO_4$ ). Осадок оставляют

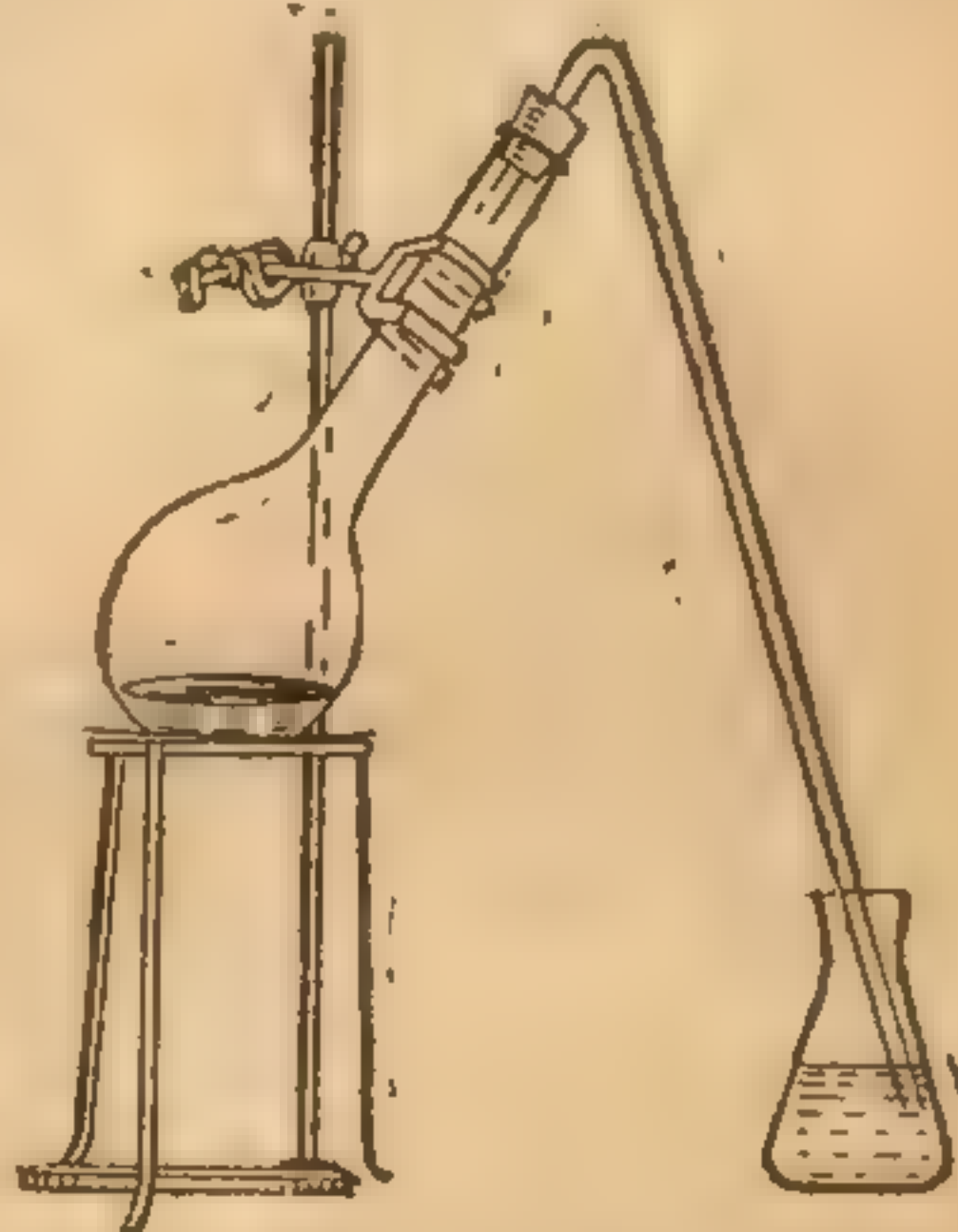


Рис. 8. Разрушение органических веществ при помощи серной кислоты и нитрата аммония (по А. Степанову).

<sup>1</sup> Описано впервые в первом издании нашего руководства.

<sup>2</sup> Большая чашка спасает от разбрызгивания.

<sup>3</sup> Чрезвычайно опасно при этом спутать  $NH_4NO_3$  с бертолетовой солью (взрыв!). Поэтому на месте работы с серной кислотой не должно быть  $KClO_3$ .



для : последующего открытия этих металлов<sup>1</sup> (обозначим осадок буквой А)<sup>2</sup>.

Каплю фильтрата смешивают с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. При посинении, наличии азотной кислоты, жидкость помещают в небольшую фарфоровую чашку и нагревают<sup>3</sup> на сетке с асбестом. При этом удаляются азотная кислота и окислы азота. Нагревание прекращают, когда появятся тяжелые густые пары серной кислоты не со стенок чашки, что наблюдается и ранее, а с самой поверхности жидкости. Снова испытывают на азотную кислоту и при положительном результате жидкость разбавляют дистиллированной водой<sup>4</sup> и снова выпаривают. Операцию повторяют до удаления азотной кислоты<sup>5</sup>.

Затем жидкость разбавляют водой до содержания 5—10% кислоты, подготавливая этим к осаждению сероводородом.

Описанный метод дает полное разрушение органических веществ.

## РАЗРУШЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРГИДРОЛОМ

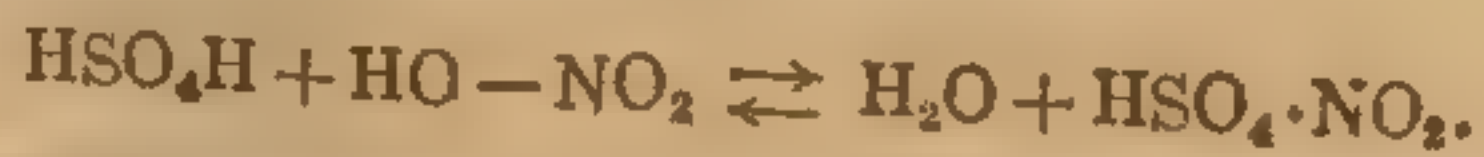
Объект обрабатывают концентрированной серной кислотой, как это описано при разрушении серной кислотой и нитратом аммония (стр. 109), затем по частям осторожно прибавляют пергидрол и нагревают в колбе Кьельдаля на пламени с сеткой, по временам прибавляя осторожно небольшими порциями пергидрол, до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной (или слегка желтоватой при избытке солей железа). Жидкость разбавляют десятикратным количеством воды. Осторожно удаляют остатки пергидрола добавлением сульфита натрия<sup>6</sup> (или сульфата гидразина) и далее поступают, как описано при разрушении серной кислотой и нитратом аммония (стр. 109).

<sup>1</sup> При разрушении костистых рыб получается обильный осадок сернокислого кальция.

<sup>2</sup> Необходимо помнить о «слепом опыте» вследствие частого нахождения свинца в серной кислоте.

<sup>3</sup> Улетучивания искоемых металлов при этом не происходит: уже при разрушении летучие хлориды металлов, например, ртути, переходят в нелетучие сульфаты с удалением хлористого водорода, а мышьяк окисляется в мышьяковую кислоту.

<sup>4</sup> Из концентрированной серной кислоты азотная кислота *сполна* не удаляется, как показывает опыт. В. В. Марковников (Ber. der. Dtsch. Chem. Ges., 32) допускает образование из серной и азотной кислоты соединения (смешанного неполного ангидрида):



<sup>5</sup> При этом может выделиться некоторое количество  $\text{PbSO}_4$ , которое азотная кислота удерживала в растворе. Осадок отфильтровывают и присоединяют к первоначальному осадку сернокислого свинца.

<sup>6</sup>  $\text{SO}_2$  удаляют кипячением.

Подл  
чашке с  
натрия,  
Дал  
5—6 г с  
ляют, з  
не заст  
в распл  
 подгото  
дится та  
удаляло  
Следую  
дущая  
объекта  
сухим у  
охлажд  
раствор  
отфиль

Из  
с серно  
кислоте  
мышьяк  
Хор  
соляной  
Неро  
свинец)  
Фил

Объ  
огурцы  
вании в  
редке (1  
чашки).

Когд  
тится в  
кислого  
стый фа

<sup>1</sup> Есл  
свинец, в  
нескольк  
кислый с  
натриевы  
Угольны  
<sup>2</sup> Пр  
тиглей.



## РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ СПЛАВЛЕНИЯ С СОДОЙ И НАТРИЕВОЙ СЕЛИТРОЙ

Подлежащий разрушению объект (1—2 г) растирают в фарфоровой чашке со смесью 2 частей углекислого натрия и 1 части азотнокислого натрия, смачивают водой и высушивают на водяной бане.

Далее в объемистый тигель (например, в 30—50 см<sup>3</sup>) помещают 5—6 г сухого азотнокислого натрия и, осторожно нагревая, расплавляют, затем пламя убавляют, нагревая лишь слабо, чтобы сплав не застыл, и при помощи фарфорового шпателя или ложечки вносят в расплавленную селитру чрезвычайно малыми порциями объект, подготовленный, как описано выше. Прибавление объекта производится так, чтобы в тигле не вспыхивало сильное пламя и вещество не удалялось при этом в виде пыли с избытком выделяющихся газов. Следующая порция объекта прибавляется тогда, когда сгорела предыдущая (исчезла черная окраска сплава от угля). По сжигании всего объекта содержащую его чашку несколько раз «ополаскивают» сухим углекислым натрием и последний сыпают в тигель. Затем тигель охлаждают и содержимое обрабатывают горячей водой. В прозрачный раствор или мутную смесь пропускают ток угольного ангидрида<sup>1</sup>, отфильтровывают осадок и промывают.

Из фильтрата сполна удаляют азотную кислоту нагреванием с серной кислотой (см. обработку раствора при разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием, стр. 109) и испытывают на мышьяк (стр. 130).

Хорошо промытый осадок обрабатывают концентрированной соляной кислотой, жидкость разбавляют водой и фильтруют.

*Нерастворимый остаток* (металлическое серебро, хлористый свинец) исследуют на серебро и свинец (стр. 113).

*Фильтрат* по разбавлении водой осаждают сероводородом (стр. 126).

## РАЗРУШЕНИЕ СЖИГАНИЕМ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Объект, например, зеленые растительные консервы (горошек, огурцы и т. д.), сначала высушивают, затем обугливают при нагревании в фарфоровой чашке на песчаной бане или на асбестовой тарелке (при *осторожном* нагревании во избежание растрескивания чашки).

Когда объем остатка уменьшится, обуглится или даже превратится в пепел, его смачивают концентрированным раствором азотнокислого аммония, высушивают на водяной бане, помещают в объемистый фарфоровый тигель<sup>2</sup> и осторожно нагревают на очень малень-

<sup>1</sup> Если присутствует свинец, при сплавлении он переходит в *углекислый свинец*, ватем—в *окись*, отчасти при обработке водой в гидроокись свинца, несколько растворимую в воде. Угольный ангидрид переводит их обратно в углекислый свинец. Олово переходит в  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , нерастворимую в присутствии натриевых солей, но заметно растворяющуюся в чистой воде (промывание). Угольный ангидрид выделяет нерастворимую оловянную кислоту.

<sup>2</sup> При надобности (большом количестве объекта)—в два или несколько тиглей.



ком пламени, держа вначале дно тигля высоко над пламенем, не допуская вспышки угля, а заставляя его медленно истлевать. Если полученная зола имеет черный или серый цвет от оставшегося угля, ее снова смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают на водяной бане и снова прокалывают.

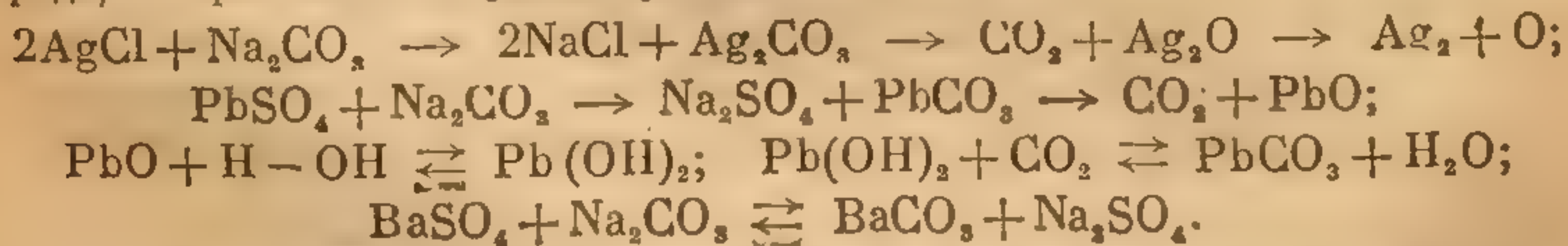
Золу осторожно смачивают разведенной азотной кислотой, затем ею обливают и нагревают. Раствор<sup>1</sup> фильтруют, выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в воде и исследуют на металлы (главным образом медь, стр. 160).

### ОБРАБОТКА ОСАДКА (А) ПОСЛЕ РАЗРУШЕНИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ И БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛЮ (ОТКРЫТИЕ СЕРЕБРА, СВИНЦА И БАРИЯ) И ПО РАЗРУШЕНИИ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И АЗОТНОКИСЛЫМ АММОНИЕМ (ОТКРЫТИЕ СВИНЦА И БАРИЯ)

При большом количестве оставшегося жира осадок А, промытый и высушенный, обрабатывают (для удаления жира) *петролейным эфиром*. Затем фильтрат по испарении эфира (или при малых количествах жира без обработки им) помещают в фарфоровый тигель, измельчают и стирают со смесью 2 частей углекислого натрия и 1 части азотнокислого натрия<sup>2</sup> и осторожно, на малом пламени, держа тигель высоко над пламенем, нагревают до полного сплавления содержимого, не допуская вспышки. Сплав должен быть *белый* или *серый* (при серебре), не должен содержать угля.

Сплав удаляют из тигля, обрабатывая возможно *малым* количеством *горячей*<sup>3</sup> воды, сливая в стаканчик или колбочку Эрленмейера. В прозрачную жидкость или мутную смесь пропускают угольный ангидрид для превращения окиси свинца (при его наличии), не-сколько растворимой в воде<sup>4</sup>, в углекислый свинец.

При сплавлении с содой и селитрой хлористое серебро переходит в металлическое серебро, серноокислый свинец (после пропускания угольного ангидрида) и серноокислый барий—в углекислые соли:



Смесь после обработки угольным ангидридом фильтруют, осадок хорошо промывают сначала насыщенным раствором соды, затем дистил-

<sup>1</sup> При содержании свинца может не быть его полного растворения вследствие образования серноокислого свинца.

<sup>2</sup> Частный случай разрушения органических веществ, стр. 141.

<sup>3</sup> Чтобы быстро получить *насыщенный* раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и этим не допустить обратимость реакции (при наличии бария):



<sup>4</sup> Вследствие перехода в гидроокись





лированной водой до тех пор, пока фильтрат перестанет давать реакции на *сульфат-ионы* ( $\text{SO}_4$ ) от хлористого бария при подкислении соляной кислотой и на *ионы хлора* ( $\text{Cl}$ ) от азотнокислого серебра при подкислении азотной кислотой.

Промытый остаток растворяют в концентрированной азотной кислоте, раствор выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в нескольких каплях или (в зависимости от его количества) в нескольких кубических сантиметрах дистиллированной воды и исследуют, как ниже описано, на серебро, свинец и барий.

## СЕРЕБРО

### Реакции

1. К капле раствора на часовом стекле прибавляют каплю разведенной соляной кислоты; при наличии серебра получается белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте, но легко растворяющийся от избытка аммиака (образование комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ).

2. К капле раствора прибавляют каплю разведенного раствора *двухромовокислого калия*: получается красное окрашивание и осадок.

3. К раствору, помещенному в узкую пробирку (например, диаметром в 2—3 мм), прибавляют 1—2 капли раствора едкого натра (5%), затем, по каплям, водного аммиака до растворения осадка, одну каплю разведенного (например, 10%) раствора *формальдегида* и нагревают: появляются серая муть и осадок, а при дальнейшем нагревании—на стенках пробирки блестящее зеркало металлического серебра (зеркало может служить для представления в качестве доказательства—*corpus delicti*).

### Микрохимическое открытие серебра<sup>1</sup>

Смешивают на часовом стекле раствор соли серебра с 10% уксусной кислотой в равных объемах и вносят в смесь кристалл *двухромовокислого калия*: появляются кристаллы, имеющие вид прямоугольников, ромбов и пик, окрашенных в оранжево- и кровавокрасный цвет (рис. 9).



Рис. 9. Кристаллы бихромата серебра.

<sup>1</sup> Описание открытия принадлежит М. Д. Швайковой



## Количественное определение

При больших количествах серебра его можно определить *всесовым* путем в виде  $\text{AgCl}$ . При малых количествах возможно лишь *титрование* по Фольгарду  $\frac{n}{10}$  или  $\frac{n}{100}$  раствором роданистого аммония.

## Источники отравлений и токсикологическое значение

Наблюдались случаи отравления азотнокислым серебром (ляписом), вследствие смешений, ошибочных приготовлений медикаментов и пр. Встречались и случаи самоотравлений, вследствие доступности препаратов серебра, применяемых в фотографии.

Предметом судебнохимического исследования бывают *краски для волос*, содержащие серебро. Отчасти восстанавливаясь в металлическое серебро, отчасти разлагая содержащее серу вещества волоса, соединения серебра переходят в черное сернистое серебро, обуславливая окраску волос.

В качестве окрашивающих растворов фигурируют растворы азотнокислого серебра или аммиачный раствор хлористого серебра. Второй жидкостью, ускоряющей окраску, является обычно раствор сернистого натрия или аммония.

Объектом исследования бывают и черные пятна от серебряных солей на белье, бумаге и пр.<sup>1</sup>.

## Частные случаи открытия серебра

Для специального открытия серебра в моче ее выпаривают, остаток сплавляют с содой и селитрой (стр. 111). Сплав обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток (металлического серебра), промывают, растворяют в концентрированной азотной кислоте и далее поступают, как при общем ходе анализа.

Для открытия серебра в волосах<sup>2</sup>, тканях и пр. удобно их также сплавлять с содой и селитрой, поступая, как с остатком мочи.

Открытие серебра в красках для волос представляет общий случай применения качественного анализа.

Серебряные соли образуют на белье и пр. *черные или черно-фиолетовые пятна*.

Для первоначального, ориентировочного испытания<sup>3</sup> пятна подвергают действию реактивов: 1) концентрированной соляной кислоты (при серебре пятна не изменяются в цвете); 2) раствора цианистого калия (по промывании водой в случае исследования того же самого

<sup>1</sup> Так, например, в одном случае при *ошибочном* приготовлении лекарства (вместо раствора мышьяковистого натрия— $\text{Natrii arsenicici}$ —был выпущен под кожу раствор азотнокислого серебра) при наступившем отравлении (без смертельного исхода) по уничтожении самого лекарства пятна на белье пострадавшей дали возможность судебному химику установить их происхождение и этим судебным органам надлежащим образом направить дело.

<sup>2</sup> Судебной химии приходится решать и такой вопрос, не содержит ли серебро краска, при помощи которой окрашены волосы данного лица.

<sup>3</sup> Для основного испытания, где возможно разрушение ткани, оно производится, как выше описано, сплавлением с содой и селитрой.

пятна)  
смеси<sup>1</sup>  
вания  
миака  
метно  
оранж  
готово

1. ...  
него б  
р о д н  
вание.

2. ...  
него ч  
и о й  
щиеся  
раство

3. ...  
едкого  
двухр

4. ...

калия:  
[ $\text{PbJ}_2$ —

Сра  
парата

Оса

При

весовое

Азо

удален

ляют в

на нес

чала в

при 100

женный

Для

ри мет

<sup>1</sup> Хр  
калия в

<sup>2</sup> См  
1923.

<sup>3</sup> Ср

<sup>4</sup> Аз

<sup>5</sup> Вм

Фильтру

Рас



пятна): при наличии серебра пятно растворяется; 3) горячей хромовой смесью<sup>1</sup>: при этом получается красное окрашивание вследствие образования двуххромовокислого серебра, легко растворяющегося от аммиака; образовавшееся двуххромовокислое серебро переносят на предметное стекло и сравнивают под микроскопом характерную форму оранжевых или кровавокрасных кристаллов с формой кристаллов готового препарата<sup>2</sup> (стр. 113).

## СВИНЕЦ

### Реакции

1. К капле раствора на часовом стеклышке (с подложенной под него белой бумагой) прибавляют каплю насыщенной сероводородной воды: появляется *черный осадок* или *черное окрашивание*.

2. К капле раствора на часовом стеклышке (с подложенной под него черной бумагой) прибавляют 2—5 капель разведенной серной кислоты: появляется *белая муть* или *осадок*, увеличивающиеся при добавлении винного спирта (до двойного объема). Осадок растворяется от *едкого натра*, а также от *уксуснокислого аммония*.

3. Каплю раствора смешивают с несколькими каплями раствора едкого натра, *подкисляют* уксусной кислотой и прибавляют по каплям двуххромовокислого калия: появляется *желтый осадок*.

4. К капле раствора прибавляют *разведенного* раствора подистого калия: получается *желтый осадок*, *растворимый в избытке* реактива  $[PbJ_2 + KJ \rightarrow K(PbJ_3)]$ , что делает реакцию менее чувствительной.

Сравнивают под микроскопом полученные осадки с готовыми препаратами<sup>3</sup>.

Осадки могут служить как *corpus delicti*.

При достаточном количестве свинца может быть произведено его *весовое определение* в виде сернокислого свинца.

Азотнокислый раствор выпаривают с серной кислотой до *полного*<sup>4</sup> удаления азотной кислоты. Жидкость по охлаждении разбавляют водой, смешивают с двойным объемом алкоголя и оставляют на несколько часов; фильтруют через тигель Гуча<sup>5</sup>, промывают сначала водой, содержащей серную кислоту, затем алкоголем, сушат при 100°, далее тигель Гуча вставляют в фарфоровый тигель, снабженный асбестовым кольцом, и нагревают при помощи горелки Теклю.

Для определения *малых* количеств свинца может служить *колориметрическое* определение, основанное на том, что при очень малых

<sup>1</sup> Хромовую смесь готовят, растворяя 1 часть двуххромовокислого калия в 10 частях воды и добавляя 2 части концентрированной серной кислоты.

<sup>2</sup> См. А. Mayerhofer, Mikrochemie der Arzneimitteln und Gifte, 177 и 106, 1923.

<sup>3</sup> Ср. А. Mayerhofer, 133—136.

<sup>4</sup> Азотная кислота повышает растворимость сульфата свинца в воде.

<sup>5</sup> Вместо тиглей Гуча удобно употреблять фарфоровые тигли с пористым фильтрующим дном.

Растворимость  $PbSO_4$  в воде—41 мг в 1 л при 20° (Chem. Zbl., 1, 3019, 1930).



концентрациях сернистого свинца последний образует коллоидальный раствор, или суспензию, и этим дает возможность сравнивать его окраску с окраской эталона<sup>1</sup>.

К определенному объему раствора, например, 50 см<sup>3</sup>, прибавляют едкого натра до щелочной реакции<sup>2</sup>, 1 см<sup>3</sup> 10% уксусной кислоты, растворяют 1 г хлористого аммония и прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора желатины<sup>3</sup> и 1 каплю 10% раствора сернистого натрия (Na<sub>2</sub>S).

Для сравнения к 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды прибавляют все вышеперечисленные реактивы, как и к испытываемому раствору. Далее прибавляют при помощи точной бюретки раствор азотнокислого свинца (0,1 г на 1 л; 0,1 см<sup>3</sup> = 0,01 мг), взбалтывая, пока окрашивание обоих растворов будет одинаково.

**Объемное определение.** К испытываемому раствору прибавляют определенный объем  $\frac{n}{10}$  или  $\frac{n}{100}$  и даже менее концентрированного раствора двуххромовокислого калия (а) и уксуснокислого натрия, жидкость нагревают на водяной бане и разбавляют (в измерительной колбе) водой до определенного объема<sup>4,5</sup>. По отстаивании берут пипеткой определенный объем прозрачной жидкости, помещают в склянку или колбочку с притертой пробкой, прибавляют раствор иодистого калия, подкисляют разведенной серной кислотой и спустя 15 минут титруют выделившийся иод  $\frac{n}{10}$  или  $\frac{n}{100}$  и даже менее концентрированным раствором серноватистокислого натрия, чем определяется (по перечислении на весь объем) количество не вошедшего в реакцию K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(b).

a—b=количеству K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, пошедшему на осаждение свинца. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>=2Pb, что может служить основанием для вычислений.

**Нефелометрическое определение.** Свинец переводят в хромат (см. выше) и производят нефелометрическое определение, сравнивая со стандартами.

### Источники отравлений и токсикологическое значение

Несмотря на большую ядовитость металлического свинца и его солей<sup>6</sup>, на сравнительно частые острые и хронические отравления

<sup>1</sup> Ср. L. Winkler, Zschr. f. angew. Chem., 26, 1, 38, 1913.

<sup>2</sup> Для связывания железа при наличии его добавляют несколько капель раствора цианистого калия, образующего комплексные соли—K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> и K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

<sup>3</sup> Растворяют 0,1 г желатины в смеси 30 см<sup>3</sup> уксусной кислоты и 70 см<sup>3</sup> теплой воды. Ср. John. C. Tresh, Analyst., 49, 124; Chem. Zbl., I, 2733, 1924.

<sup>4</sup> Об условиях осаждения PbCrO<sub>4</sub> см. Häll, Zschr. anal. Chem., 102, 4. Растворимость PbCrO<sub>4</sub>—0,17 мг на 1 л, в смесях ацетата натрия и уксусной кислоты—меньше.

<sup>5</sup> О растворимости PbCrO<sub>4</sub> в ацетате аммония—см. Chem. Zbl., I, 3986, 1933.

Концентрации ацетата аммония и уксусной кислоты не должны превышать 5%. Объем раствора не должен превышать 20 см<sup>3</sup>, концентрации K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub> должна быть не менее 0,25%.

<sup>6</sup> Ядовиты даже нерастворимые в воде соли, как PbCrO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> (Lehmann, Arch. f. Hygiene, 16, 338), особенно же основной углекислый свинец (белила).

Указание на одинаковую ядовитость сернокислого и углекислого свинца см. W. Waibel, Chem. Zbl., I, 558, 1929.

ими, ос  
отравле  
чаще че  
и моча  
продук  
минера  
посуда,  
посуда  
бывают  
раствор  
«невиди  
Наи

сиональ  
Шир  
случаи  
металла  
маляро  
ленност  
или мет  
меропри  
тельно с  
сиональ  
Всле

<sup>1</sup> Сме  
A. S. 167

В су  
ского ин  
хозного с  
пил скот

<sup>2</sup> Отм  
(1935). Пр  
в упомя

<sup>3</sup> Всл  
значитель

<sup>4</sup> Б. С  
содержани  
1227, 190

В 193  
свинца на  
При этом  
вания.

<sup>5</sup> Напр  
мах. Для  
сернистого  
вание на

<sup>6</sup> Пост  
труда, № 3  
Обзор вак  
bliche ver

<sup>7</sup> М.  
<sup>8</sup> Нап

Америка)  
Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.



нии, особенно в промышленных предприятиях, случаи смертельных отравлений редки<sup>1</sup>. Поэтому объектами исследования на свинец чаще чем внутренности, являются рвотные извержения, экскременты и моча отравившихся людей, остатки пищи, разного рода пищевые продукты<sup>2</sup> (преимущественно консервы<sup>3</sup>), вода<sup>4</sup>, искусственные минеральные и фруктовые воды, предметы домашнего обихода, посуда, луженная оловом с большим количеством свинца, глиняная посуда со свинцовой глазурью. Далее объектами исследования бывают так называемые «симпатические чернила», представляющие раствор уксуснокислого или азотнокислого свинца, служащие для «невидимого» письма<sup>5</sup>.

Наибольшее значение имеют свинец и его соединения при профессиональных отравлениях.

Широкое применение свинца в промышленности влечет за собой случаи отравлений рабочих в разного рода мастерских по обработке металла: рабочих заводов для приготовления свинцовых белил<sup>6</sup>, маляров<sup>7</sup>, наборщиков и словолитчиков, рабочих резиновой промышленности и других лиц, соприкасающихся с препаратами свинца<sup>8</sup> или металлическим свинцом. Хотя за последние годы, вследствие ряда мероприятий по охране труда, число свинцовых отравлений значительно снизилось, все же они остаются самыми частыми среди профессиональных заболеваний.

Вследствие широкого распространения свинца возможно нахо-

<sup>1</sup> Смертельное отравление свинцом—Samml. von. Vergiftungsfallen S. Abt., A. S. 167, Chem. Zbl., I, 3954, 1935.

В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины отмечен случай попытки отравления колхозного скота порошком ацетата свинца, брошенным в колоду, из которой пил скот.

<sup>2</sup> Отмечено дело об отравлении детей компотом, сваренным в луженой посуде (1935). При этом пострадали лишь те дети, которые ели компот, стоявший до вечера в упомянутой посуде. При исследовании найден свинец.

<sup>3</sup> Вследствие лужения или пайки консервных коробок оловом, содержащим значительное количество свинца.

<sup>4</sup> Б. Фишер приводит случаи смертельного отравления свинцом при малом содержании его в воде (Baumerl, Lehrbuch der gerichtlichen Chem., 2, Aufl. I, 1227, 1907).

В 1930 г. в Лейпциге было отмечено отравление при содержании 8—10 мг свинца на 1 л при потреблении воды в течение от 1 недели до 1 месяца. При этом вода, содержащая 3—4 мг на 1 л, уже причинила тяжелые заболевания.

<sup>5</sup> Например, при внешних сношениях преступников, содержащихся в тюрьмах. Для проявления в этих случаях служит сероводородная вода, раствор сернистого натрия (серной печени) и даже простое нагревание (частичное подгорание на месте букв).

<sup>6</sup> Постановление НКТ о свинцовых белилах от 1 января 1926 г., Гигиена труда, № 3, 1926. К. В. Lehmann, Die deutsche Bleifarbenindustrie, Berlin, 1925. Обзор законодательств, Гигиена труда, № 10, 137, 1925. J. Rambousek, Gewerbliche vergiftungen, 163, 336 и 372, 1911.

<sup>7</sup> M. Sternberg, Wien. med. Wschr., 12, 1924.

<sup>8</sup> Например, были случаи отравления шоферов и монтеров (Северная Америка) вследствие применения бензина с подмесью тетраэтил-свинца,  $Pb(C_2H_5)_4$ .



нахождение следов его во внутренних органах умерших от других причин<sup>1</sup>. Поэтому важно количественное определение, дающее материал для суждения о возможности в данном случае отравления свинцом<sup>2</sup>.

### Открытие свинца в пищевых и вкусовых продуктах, красках, каучуке и пр.

При малых количествах объекта (1—5 г) можно применить сожжение с содой и селитрой (стр. 111). Свинец получается при этом в виде нерастворимого в воде осадка углекислого свинца (вместе с другими металлами, например, железом).

Осадок растворяют в возможно малом количестве азотной кислоты<sup>3</sup>, раствор выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды<sup>4</sup> и исследуют на свинец (стр. 115). При большем количестве объекта (10—25 г) целесообразно производить разрушение *серной кислотой и азотнокислым аммонием* (стр. 109).

После того как жидкость станет бесцветной (по удалении азотной кислоты), ее разбавляют равным объемом воды, добавляют двойной объем винного спирта, оставляют на сутки и отфильтровывают осадок (или следы его) через возможно малый фильтр. Фильтр промывают разведенной серной кислотой, смешанной со спиртом, затем чистым спиртом. Далее осадок растворяют возможно малым количеством насыщенного раствора *уксуснокислого аммония* и с раствором производят реакции на свинец (стр. 115).

При еще больших количествах пищевых продуктов (например, 100—200 г) приходится применять более общий способ разрушения *соляной кислотой и бертолетовой солью* (стр. 105).

Для открытия свинца в маслах (например, в олифе), мазах и других жирных веществах их кипятят с разведенной *азотной кислотой*. По охлаждении отделяют слой жира, кислотный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды<sup>5</sup> и исследуют на свинец.

Для *количественного определения свинца* осадок углекислого свинца при разрушении сплавлением с содой и селитрой и по Фрезениусу и Бабо растворяют в возможно малом количестве уксусной кислоты; сернистый свинец при разрушении серной кислотой растворяют в уксуснокислом аммонии и затем применяют, если можно, весовое определение (стр. 115), чаще же—при малых количествах свинца—*колориметрическое определение* (стр. 115) или *объемное* (стр. 116).

<sup>1</sup> О нахождении свинца в моче и кале лиц, не имевших дела со свинцом, см. R. A. Vehos a. F. Thomann, Journ. amer. med. assoc., v. 92, 1418.

<sup>2</sup> О локализации свинца при отравлениях см. A. S. Minot, Journ. Industr. Hygiene, v. 6, 125, 149.

<sup>3</sup> Или поступают по общему ходу обработки при сплавлении с содой и селитрой (стр. 111).

<sup>4</sup> Если нужно, фильтруют.

<sup>5</sup> При следах остатка—в нескольких каплях.

1—2  
до 50 см  
В послед  
от их ко  
или нагр  
производ

Испы  
добавляю  
выпарива  
каплях в  
точном к

Для  
три раза  
жидкость  
деляют с  
(стр. 116)

Для  
в колбочк  
кислотой

По  
по отста  
вают горя  
мывной в  
удаляют  
вают сер

При м  
риметрич

Отк

При пр  
в моче и  
воздуха, и

<sup>1</sup> Выгод  
воду, чем  
с большой

<sup>2</sup> Ср. L

<sup>3</sup> Schoor

<sup>4</sup> Понят

<sup>5</sup> Понят

свинец (усл

<sup>6</sup> Полу

при исслед

<sup>7</sup> Для



## Открытие свинца в воде

1—2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке (в 200—250 см<sup>3</sup>)<sup>1</sup> до 50 см<sup>3</sup> при питьевых водах и досуха—при сточных водах. В последнем случае органические вещества разрушают, в зависимости от их количества, или сплавлением с содой и селитрой (стр. 111), или нагреванием с серной кислотой и азотнокислым аммонием и далее производят *качественное и количественное исследование на свинец*<sup>2</sup>.

## Открытие свинца в полуде и глазури посуды

Испытуемую посуду наполняют 4% уксусной кислотой (уксусом), добавляют 1% хлористого натрия<sup>3</sup> и кипятят в течение часа. Жидкость выпаривают в фарфоровой чашке<sup>4</sup>. Остаток растворяют в нескольких каплях воды, испытывают на свинец (стр. 111) и производят при достаточном количестве его *колориметрическое* или *объемное* определение.

Для последнего посуду кипятят с раствором уксусной кислоты три раза. Уксусную кислоту сливают, посуду ополаскивают и всю жидкость выпаривают, разбавляют до определенного объема и определяют свинец *колориметрическим* (стр. 115) или *объемным* путем (стр. 116)<sup>5</sup>.

Для определения свинца в *припоях, полуде*<sup>6</sup> 1—2 г их обрабатывают в колбочке Эрленмейера на водяной бане концентрированной азотной кислотой, закрыв отверстие колбы часовым стеклом.

По окончании реакции жидкость разбавляют горячей водой, по отстаивании отфильтровывают метаоловянную кислоту и промывают горячей водой до нейтральной реакции<sup>7</sup>. Фильтрат вместе с промывной водой выпаривают, остаток растворяют в воде, из раствора удаляют азотную кислоту нагреванием с серной кислотой и взвешивают сернокислый свинец (стр. 115).

При малых количествах свинец определяют *объемным* или *колориметрическим* путем.

## Открытие свинца при профессиональных отравлениях

При профессиональных отравлениях приходится открывать свинец в моче и экскрементах исследуемых лиц, в пыли, осаждающейся из воздуха, и в самом воздухе рабочих помещений.

<sup>1</sup> Выгоднее при выпаривании в небольшой чашке многократно добавлять воду, чем выпаривать в большой (например, на 1 л) и затем смывать остаток с большой поверхности, что ведет к большим потерям.

<sup>2</sup> Ср. L. Winkler, Zschr. f. angew. Chemie, 26, 38, 1913.

<sup>3</sup> Schoorl, Zschr. f. analyt. Chemie, 49, 741, 1910.

<sup>4</sup> Понятно, испытанной подобным же способом на отдачу свинца глазурью.

<sup>5</sup> Понятно, здесь определится только извлекаемый 4% уксусной кислотой свинец (условное определение).

<sup>6</sup> Полуду счищают острым ножом, чтобы не захватить меди (или железа при исследовании *жести*).

<sup>7</sup> Для определения олова осадок прокаливают и SnO<sub>2</sub> взвешивают.



## Открытие и количественное определение в моче и экскрементах

Исследуемую мочу<sup>1</sup> выпаривают досуха.

а) При малых количествах сухого остатка его сплавляют с содой и селитрой (стр. 111). Наличие достаточного количества железа облегчает при последующей обработке осаждение углекислого свинца<sup>2</sup>. Осадок исследуется на свинец (стр. 115); последний определяется колориметрическим или объемным путем.

б) При больших количествах остатка органические вещества разрушают серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 109). По удалении азотной кислоты разбавляют водой и спиртом, выделяя при этом *сернокислый свинец*. Последний, хотя бы в виде следов, отфильтровывают, растворяют на фильтре раствором уксуснокислого аммония; с раствором проводят качественные реакции на свинец и его колориметрическое или объемное определение.

в) *Электролитическое выделение свинца*. Мочу выпаривают, остаток обрабатывают концентрированной азотной кислотой<sup>3</sup> и снова выпаривают; операцию повторяют несколько раз; остаток смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают и очень слабо прокаливают в фарфоровом тигле, держа тигель высоко над небольшим пламенем, не допуская вспышек с пламенем. Остаток тщательно смешивают с порошком угля<sup>4</sup> и небольшим количеством соды и прокаливают<sup>5</sup>. Прокаленную массу обрабатывают 20% азотной кислотой, разбавляют равным объемом воды, фильтруют, промывая на фильтре остаток до нейтральной реакции. Растворы, слитые вместе, и промывные воды сгущают выпариванием (до содержания 15—10% кислоты) и непосредственно применяют для электролиза<sup>6</sup>.

Жидкость помещают во взвешенную платиновую чашку, служащую *анодом*. В качестве катода применяется платиновая проволока<sup>7</sup>. Электролиз производят при силе тока в 0,5 А в течение 12—14 часов. На чашке осаждается  $PbO_2$ . Конец осаждения определяют, добавляя немного воды и наблюдая, не появится ли на вновь смоченной части чашки в течение получаса светлобурый налет.

По окончании осаждения, не прерывая тока, промывают чашку при помощи сифона, добавляя слитую воду и не обнажая при этом налета. Промывание продолжают до тех пор, пока промывная вода не будет иметь нейтральную реакцию. Тогда пропускание тока прекращают и снова промывают налет дистиллированной водой. Далее при достаточном количестве налета чашку высушивают при 180°

<sup>1</sup> Желательно *суточное* количество.

<sup>2</sup> При наличии следов свинца суспензия окиси железа их захватывает и осаждаст.

<sup>3</sup> Для разрушения белковых и других тел, связывающих свинец.

<sup>4</sup> Понятно, уголь, как и все употребляемые препараты, не должен содержать свинца («слепой опыт»).

<sup>5</sup> Последняя операция имеет целью при образовании  $PbSO_4$  превратить его в  $PbS$ , растворимый в кислотах.

<sup>6</sup> Выгода этого выделения заключается в избегании промежуточных осадений.

<sup>7</sup> Общая установка прибора *Gadamer*, *Lehrbuch der Chemischen Toxikologie*, 2. Aufl., 122, 1924.

до постоян  
тотчас же  
раствором  
бурый нал  
бочку с пр  
30% раств  
ряется.

Раствор  
с жидкост  
влияют до  
и титруют  
синего ок

Для от  
рабочего  
витой, как

Спустя оди  
пера пыль  
взвешивани  
оседающей

Далее п  
несколько  
побеления  
воды и про  
таллы (см.

Определи  
чественного  
ских веществ  
изводят кол

<sup>1</sup> *Bernhard*

<sup>2</sup> При об

<sup>3</sup> При на  
свинца и до



до постоянного веса и взвешивают. При малом количестве налета тотчас же по прекращении тока налет, не высушивая, покрывают 5% раствором подистого калия<sup>1</sup>, подкисленным уксусной кислотой. Когда бурый налет станет желтым ( $PbO_2 \rightarrow PbJ$ ), жидкость сливают в колбочку с притертой пробкой, желтый налет на чашке обрабатывают 30% раствором уксуснокислого аммония. При этом  $PbJ_2$  растворяется.

Раствор (вместе с водой, которой промывают чашку) сливают с жидкостью от первой обработки налета подистым калием, прибавляют до обесцвечивания<sup>2</sup>  $n/1000$  раствора серноватистокислого натрия и титруют  $n/1000$  раствором иода, добавив крахмального клейстера до синего окрашивания.

#### Открытие в воздухе

Для открытия свинца в осаждающейся пыли в разных местах рабочего помещения кладут белые листы бумаги (лучше глянцевитой, как при количественном анализе) определенного размера.

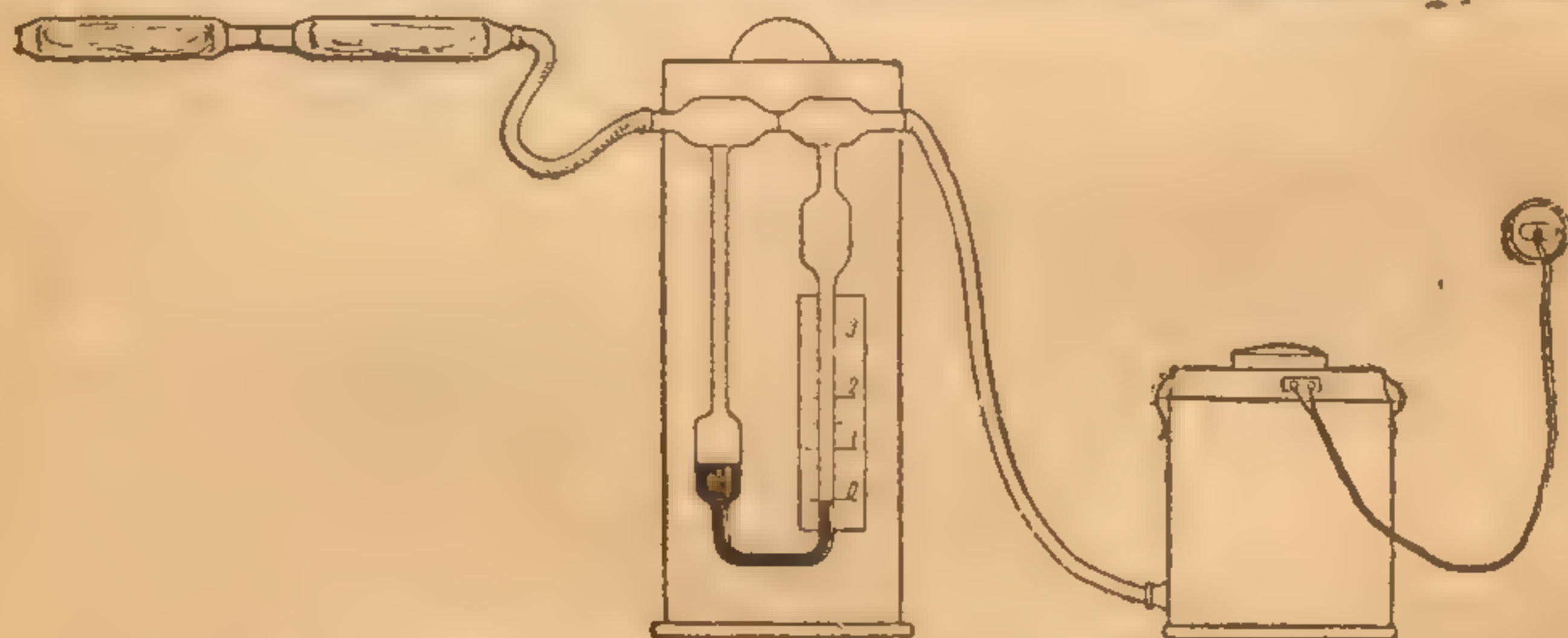


Рис. 10. Забор пробы воздуха при помощи пылесоса.

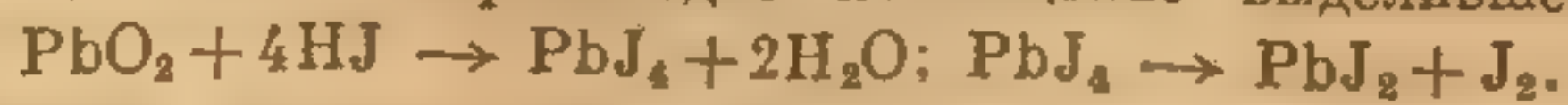
Спустя одни или несколько суток при помощи обрезанного гусиного пера пыль сметают во взвешенную чашечку (или склянку для взвешивания) и взвешивают. Таким образом, узнают количество пыли, оседающей на известную площадь, например,  $1\text{ м}^2$ .

Далее пыль в фарфоровой чашке на водяной бане обрабатывают несколько раз небольшими количествами азотной кислоты до полного побеления осадка. Остаток растворяют в небольшом количестве воды и производят испытание на свинец (стр. 115) и другие металлы (см. ниже).

Определенное весовое количество пыли употребляют для количественного определения. По сжигании азотной кислотой органических веществ остаток растворяют в определенном объеме воды и производят колориметрическое (или объемное) определение (стр. 115)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Bernhard, Zschr. f. analyt. Chemie, 67, 97, 1925.

<sup>2</sup> При обесцвечивании происходит поглощение выделившегося иода:



<sup>3</sup> При наличии других металлов свинец выделяют в виде сернокислого свинца и по растворении его в уксуснокислом аммонии производят определение.



Для открытия пыли свинца и его производных, взвешенной в воздухе, и паров свинцовых соединений через алонжи с очищенным асбестом<sup>1</sup>, смоченным  $\text{HNO}_3$  (10%), просасывают 100—200 л воздуха при помощи пылесоса, соединенного с газовыми часами или реометром (для определения объема просасываемого воздуха) (рис. 10). Просасывание может быть произведено и при помощи аспиратора. Содержимое алонжей промывают, жидкости смешивают и все выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды и с раствором производят качественное и количественное испытание на свинец. Последнее часто производят нефелометрически, прибавляя к определенному объему испытуемой жидкости и стандартных растворов (из нитрата свинца) равные объемы растворов ацетата натрия и хромата калия и сравнивая муть от хромата свинца:

#### ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭС)

В последние годы получил значение «яда» тетраэтилсвинец (сокращенно ТЭС), применяемый в качестве антидетонатора, как прибавка к бензинам для моторов внутреннего сгорания (самолетов, автомобилей и пр.)<sup>2</sup>. Обычно ТЭС применяется в смеси с хлорированными углеводородами (бромистым этилом, хлористым этиленом, хлорнафталином и др.) под названием *этиловой жидкости*<sup>3</sup> и окрашен прибавлением пигментов в красный или синий цвет. ТЭС—густая, тяжелая жидкость с резким, раздражающим слизистые оболочки запахом<sup>4</sup>, нерастворимая в воде, легко растворяющаяся в хлороформе, эфире и взрывающаяся с выделением металлического свинца при перегревании<sup>5</sup>. Легко окисляется<sup>6</sup> кислородом воздуха, разлагается хлором, бромом, иодом (медленно), хлорной известью. ТЭС улетучивается, давая концентрацию 5 мг/л воздуха<sup>7</sup> (при обыкновенной температуре). За время Отечественной войны ТЭС вышел из специальных учреждений и дал случаи отравлений парами бензина, содержащими ТЭС, и даже попытки использовать ТЭС (этиловую жидкость) в качестве заменителя спиртных напитков. Вызывает психоз, часто оканчи-

<sup>1</sup> Волокнистый асбест сначала кипятят с концентрированной соляной кислотой, затем с водой повторно до исчезновения кислой реакции, далее промывают аммиаком и снова водой. При помощи «слепого опыта» убеждаются в отсутствии свинца.

<sup>2</sup> Определение ТЭС в воздухе см. диссертации: 1) М. С. Быловская (из Института гигиены труда и профессиональных заболеваний), Определение малых количеств тетраэтилсвинца в воздухе, Москва, 1946; 2) Е. В. Гернет, Определение тетраэтилсвинца, Горький, 1946.

<sup>3</sup> Инструкция по медико-санитарному обеспечению работ с этиловой жидкостью и с этилированным бензином в полевых и стационарных условиях. Главное военно-санитарное управление Красной Армии, 1942.

<sup>4</sup> Часто указывают на запах, напоминающий запах яблок, но это относится к чрезвычайно большим разведениям (воздух заводов, изготовляющих ТЭС).

<sup>5</sup> Наблюдение лаборатории МОСМЭ.

<sup>6</sup> Стенки бутылки с бензином, содержащим ТЭС, при испарении жидкости покрылись налетом окиси свинца (случай отравления. По наблюдениям СХО Государственного института судебной медицины Министерства здравоохранения СССР), *Chemic. Abstracts*, 36, 7134 (1942).

<sup>7</sup> *Chemic. Abstracts*, 36, 7134 (1942).

вающий  
ожидать  
лишь н  
При это  
ществ,  
Надо  
ловного

Част  
ская чер  
щая пар  
время, п  
перегон  
стве гор

1. К  
образова  
та: при  
и гидро

2. К  
родной  
по исте

3. К  
и ацетат  
мата

4. П  
или бур

Вос  
прибавл  
вания).  
трирован  
трия и

Капл  
остатком

Внутр  
(стр. 15),

<sup>1</sup> Мож  
содой.

<sup>2</sup> Ср. *J.*  
*Thaman. B.*

<sup>3</sup> В  
нием косте  
1933, II).

свинца (и  
свинца, ра  
*Chemic. A.*  
0,031 мг (3  
0,03 мг (3



важнейшей смертью. Благодаря окислению и улетучиванию, трудно ожидать его сохранения в частях трупа, в которых можно ожидать лишь нахождение следов свинца, продукта разложения ТЭС. При этом надо иметь в виду трудность открытия ядовитых веществ, поглощенных в форме разреженного газа.

Надо сделать попытку отгонки ТЭС от частей трупа (особенно головного мозга) током угольного ангидрида<sup>1</sup>.

### Открытие ТЭС в частях трупа

Часть внутренностей помещают в колбу для перегонки и, пропускаемая через нее угольный ангидрид<sup>2</sup>, производят отгонку ТЭС, поглощая пары хлорной водой. Перегонка производится продолжительное время, пропустив, например, 25—30 л угольного ангидрида. Затем перегон выпаривают, остаток растворяют в возможно малом количестве горячей воды и производят микрореакции на свинец.

1. К капле раствора (по охлаждении и слитии с осадка, если он образовался) прибавляют каплю разведенной серной кислоты и спирта: при наличии свинца белая муть, растворимая от ацетата аммония и гидроокиси натрия.

2. К нескольким каплям раствора прибавляют свежей сероводородной воды: появляется черное окрашивание и муть (наблюдение по истечении 1—2 суток при сохранении запаха сероводорода).

3. К нескольким каплям раствора прибавляют хромата калия и ацетата натрия: желтый осадок или муть (при прибавлении б и х р о м а т а необходимо добавление ацетата натрия).

4. Получение комплексной соли  $K_2CuPb(NO_3)_6$  в виде черного или бурого осадка (под микроскопом—кубы).

В о с п р о и з в е д е н и е. К каплям испытуемой жидкости прибавляют раствор ацетата меди и выпаривают досуха (без прокаливаний). Затем готовят смесь из равных объемов воды, концентрированной уксусной кислоты, насыщенных растворов ацетата натрия и нитрита калия.

Каплю такого раствора помещают рядом с вышеполученным сухим остатком, давая медленно стечь на него: черные или бурые кубы.

### Нахождение следов свинца во внутренностях<sup>3</sup>

Внутренности разрушают соляной кислотой и бертолетовой солью (стр. 15), применяя последнюю в возможно малом количестве. Жид-

<sup>1</sup> Можно производить отгонку с водяным паром и далее разлагать хлорной содой.

<sup>2</sup> Ср. *Norris and Gettler*, Journ. Amer. Medic. Assoc., 85, 818 (1925); *Kehne R., Thaman. F.* Amer. Journ. of Hygiene, 13, No. 2, 478 (1931).

<sup>3</sup> В нормальном трупе не находили свинца в заметных следах, за исключением костей, где он был найден в количестве 0,25 мг на 3 г золы (Zbl., 1047, 1933, II). Нельзя быть уверенным, что в нормальном трупе никогда не найдется свинца (источниками его могут быть полуда посуды с большим содержанием свинца, работа со свинцом и пр.). В одном случае отравления ТЭС [*Benassi, G.* Chemic. Abstracts, 33, 7422 (1939)] был найден свинец в частях трупа: в легких 0,031 мг (31 γ) на 1 г сухого вещества, в печени—0,025 мг (26 γ), в селезенке—0,03 мг (30 γ), в головном мозгу 0,056 мг (56 γ).



кость выпаривают досуха (полное удаление соляной кислоты). Остаток смачивают раствором нитрата аммония, выпаривают, слабо прокачивают до прекращения выделения окислов азота<sup>1</sup>.

Остаток растворяют в возможно малом количестве горячей воды и ацетата аммония и производят реакции на свинец (1, 2, 3, 4). Особенное внимание обращают на четвертую реакцию.

### Открытие ТЭС в бензине

Проба бензина смешивается с хлорной водой. Водяной слой отделяется, выпаривается и остаток растворяется в возможно малом количестве горячей воды. По охлаждении производят реакции на свинец (1—4). При выпадении кристаллического осадка хлористого свинца для реакций насыщенный раствор сливается с осадка.

### Открытие ТЭС, абсорбированного твердыми поверхностями (одежда и пр.)

В этих случаях производится извлечение хлороформом и вытяжка исследуется, как при бензине (III).

## ВАРИЙ

### Реакции

1. К капле (или нескольким) испытуемой жидкости прибавляют разведенной серной кислоты. Образующийся осадок или муть не растворяется от едкого натра и от уксуснокислого аммония и не чернеет от сероводородной воды.

2. Двухромовокислый калий дает желтый осадок, нерастворимый в едком натре.

3. Раствор сернокислого стронция дает осадок.

4. Раствор сернокислого кальция дает осадок.

5. При внесении раствора на платиновой проволочке в бесцветное пламя происходит окрашивание его в зеленый цвет.

При разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью может осесть (при недостатке сульфатов) в виде сернокислого бария лишь часть бария, поэтому в дальнейшем фильтрат по осаждению сероводородом и сернистым аммонием (стр. 126 и 127) кипятят с небольшим количеством соляной кислоты, фильтруют, прибавляют разведенной серной кислоты и снова кипятят. Осадок отфильтровывают и сплавлением с углекислым калий-натрием переводят в углекислую соль. Сплав обрабатывают малым количеством воды, переносят на фильтр, промывают остаток на фильтре насыщенным раствором углекислого

<sup>1</sup> В случае надобности (обугливание) остаток снова обрабатывается азотной кислотой.

натрия<sup>1</sup>  
на ион  
остаток

Для  
ный при  
дении се  
вают с а  
веществ  
Толь  
ское зна

Соли  
в качест  
вления  
Серно  
в жидко  
свечивае  
графии.  
Смеш  
творимы  
бария<sup>6</sup> с

<sup>1</sup> Для

<sup>2</sup> При  
операцию  
<sup>3</sup> Отр  
А. S. 10  
<sup>4</sup> В с  
ского ине  
порошком  
применял  
отделении  
сульфита  
фита, отч  
<sup>5</sup> Тан  
<sup>6</sup> Во  
военного  
бария, пр  
этом ока  
бария. Ос  
предотв  
соляной  
мог упот



натрия<sup>1</sup>, затем, когда промывная жидкость перестает давать реакцию на ион сульфата, промывают дистиллированной водой и растворяют остаток при помощи разведенной соляной кислоты<sup>2</sup>.

### Количественное определение

Для количественного определения соединяют сульфат, полученный при разрушении, с сульфатом, полученным из фильтрата по осаждению сероводородом и сернистым аммонием (см. ниже). Прокаливают с азотнокислым аммонием для удаления следов органических веществ и взвешивают.

Только барий, определяемый этим путем, имеет токсикологическое значение, так как следы бария распространены в природе.

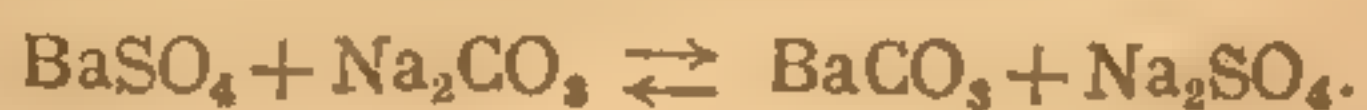
### Токсикологическое значение

Соли бария, преимущественно углекислый барий, применяются в качестве отравы для мышей; в связи с этим они были причиной отравления людей<sup>3,4</sup>.

Сернокислый барий не ядовит вследствие своей нерастворимости в жидкостях организма; он дается в больших дозах внутрь при просвечивании желудка и кишечника—при рентгеноскопии и рентгенографии.

Смешение с углекислым барием<sup>5</sup>, а также неполное удаление растворимых в воде солей (хлористой и азотнокислой) и углекислого бария<sup>6</sup> служило причиной смертельных отравлений.

<sup>1</sup> Для предупреждения обратной реакции:



<sup>2</sup> При получении мутного раствора, остатка некоторого количества  $\text{BaSO}_4$ , операцию сплавления повторяют.

<sup>3</sup> Отравление карбонатом бария—Samml. von Vergiftungsfall., Bd. 4, Abt., A. S. 101, Bd. 7, S. 209, 1936.

<sup>4</sup> В судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины зарегистрирован случай отравления лошади порошком, данным ветеринарным врачом под названием «гипосульфит». Порошок применялся для мытья лошадей при чесотке и по анализу в судебнохимическом отделении оказался состоящим в одной пробе из 47% хлористого бария и 1% гипосульфита натрия; в другой пробе—из 56% хлористого бария и 41% гипосульфита, отчасти подвергшихся обменному разложению.

<sup>5</sup> Такой случай имел место в Москве.

<sup>6</sup> Во время первой мировой войны в заведываемую мной тогда лабораторию военного ведомства был доставлен в большом количестве препарат сернокислого бария, приготовленный в одной из лабораторий, работавших на «оборону». При этом оказалось, что препарат содержит растворимые в соляной кислоте соли бария. Особая осторожность консультанта одного из военных госпиталей проф. Г. предотвратила в этом случае печальные последствия. Препарат, промытый соляной кислотой и водой до полного удаления растворимых в них солей, уже мог употребляться рентгенологами.



## Испытание сернокислого бария<sup>1</sup> на растворимые в воде и соляной кислоте соли бария

Сернокислый барий в *наибольшем* количестве, в котором он будет применяться, например, 100 г<sup>2</sup>, обрабатывают 100 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, отфильтровывают жидкость при помощи воронки Бюхнера и водяного насоса (фильтрование при помощи разреженного пространства)<sup>3</sup>. Операцию повторяют три раза. Жидкости сливают, профильтровывают и выпаривают досуха, остаток растворяют в нескольких кубических сантиметрах воды (при следах остатка—в нескольких каплях) и производят реакции на барий. Далее промытый водой сернокислый барий обрабатывают разведенной соляной кислотой (5%), поступая вышеописанным образом, и исследуют на барий солянокислый раствор.

В водной и солянокислой вытяжке определяют количество бария, переводя его в *сернокислый барий* и взвешивая.

## ОБРАБОТКА СЕРОВОДОРОДОМ ФИЛЬТРАТА ПО РАЗРУШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ПОСЛЕ СТИЛЬТОВАНИЯ ОСАДКА $\text{AgCl}$ , $\text{PbSO}_4$ И $\text{BaSO}_4$ )

Жидкость, нагретую до 40—50°<sup>4</sup>, помещают в толстостенную эрленмейеровскую колбу, заткнутую пробкой с двумя проходящими через нее трубками. Из них одна доходит почти до дна колбы и служит для пропускания сероводорода, другая—подвижная: вначале, при пропускании сероводорода до вытеснения воздуха из прибора, конец ее находится над жидкостью, затем опускается в жидкость, и насыщение сероводородом идет при несколько повышенном давлении и без введения воздуха<sup>5</sup>. Через жидкость пропускают очищенный сероводород (стр. 25) до *полного насыщения*<sup>6</sup>, что требует сравнительно длительного времени (например, для насыщения жидкости из 200—300 г внутренностей требуется 8—12 часов). Это обусловливается потре-

<sup>1</sup> Понятно, что это исследование не исключает исследования на мышьяк, присутствие которого возможно в  $\text{BaSO}_4$ .

<sup>2</sup> Часто при таком исследовании берут несколько граммов  $\text{BaSO}_4$  (например, 5 г) и в них не находят растворимых солей или находят следы. Между тем применение в рентгенологии больших количеств  $\text{BaSO}_4$  повлечет введение в организм уже значительного количества растворимых солей.

Исследование больших количеств вполне возможно и потому, что препарат при исследовании не теряется, а после промывания соляной кислотой снова промывается водой до нейтральной реакции, высушивается и возвращается для употребления.

<sup>3</sup> Можно отфильтровать и через обыкновенный фильтр, но это менее удобно—необходимо более продолжительное промывание.

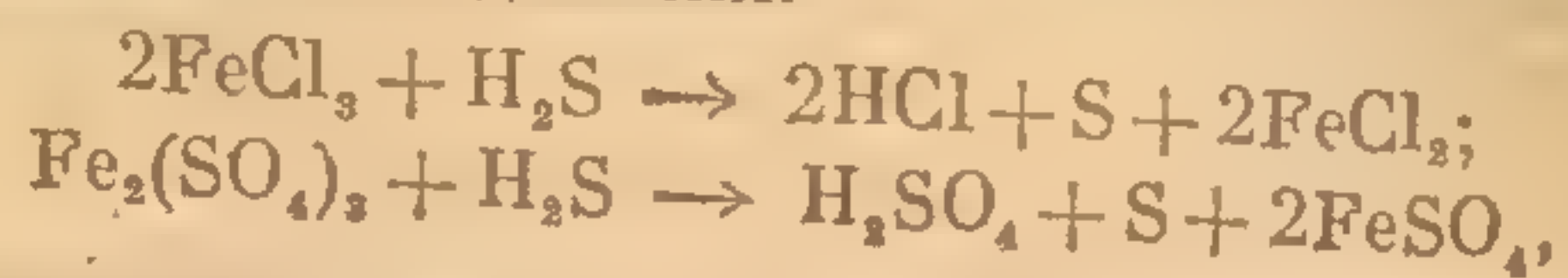
<sup>4</sup> В нагретой жидкости быстрее идут процессы восстановления под влиянием сероводорода:  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$ ;  $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$  и т. д., после чего только и начинается осаждение сернистых соединений.

<sup>5</sup> Сероводород при этом защищается от окисления кислородом воздуха:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ .

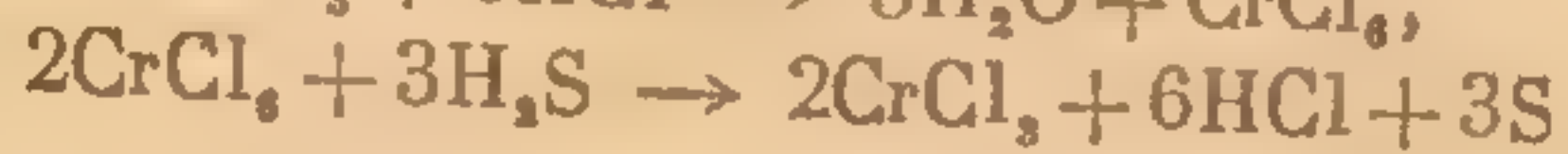
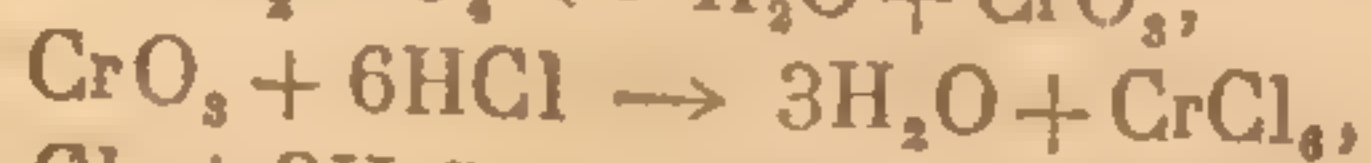
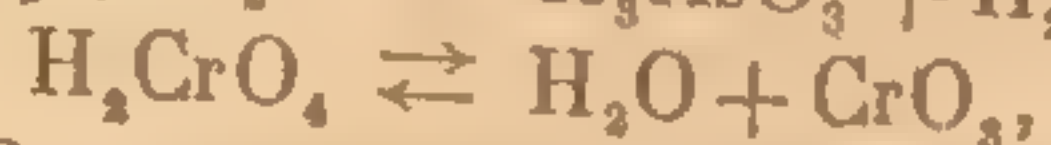
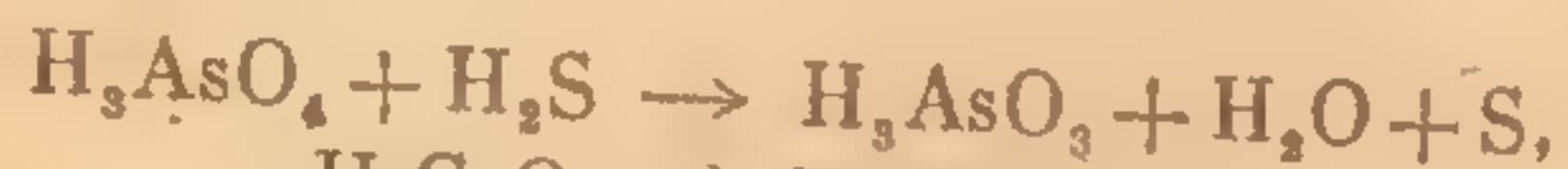
<sup>6</sup> В насыщении жидкости убеждаются при помощи бумажки, смоченной уксуснокислым свинцом и высушенной, поднося ее к отверстию колбы спустя один час по прекращении пропускания.



нием сероводорода на процессы восстановления, преимущественно солей окиси железа, всегда присутствующих во внутренностях и частях в других объектах исследования:



а также содержащихся иногда пятивалентных соединений мышьяка и сурьмы, хромовой кислоты и т. д.:



и т. д.

Спустя сутки убеждаются в сохранении состояния насыщения сероводородом при помощи бумажки, смоченной уксуснокислым свинцом и высушенной, поднося ее к отверстию колбы. Жидкость разбавляют вдвое дистиллированной водой (при отсутствии свободного сероводорода жидкость снова им насыщают) и оставляют опять на 24 часа.

Далее осадок отфильтровывают через небольшой гладкий фильтр из плотной бумаги<sup>1</sup>, промывают осадок сначала сероводородной водой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Этот второй осадок обыкновенно обозначают буквой В.

Фильтрат от осадка В почти вдвое разбавляют водой, нагревают до 50° и снова осаждают сероводородом<sup>2</sup>. В случае появления осадка его обрабатывают, как осадок В, и присоединяют к последнему.

Фильтрат после второго осаждения оставляют для открытия металлов группы сернистого аммония (преимущественно цинка и хрома).

### ОБРАБОТКА ОСАДКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОСАЖДЕННЫХ ВМЕСТЕ С НИМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ<sup>3</sup>

Осадок В, не снимая с фильтра, обрабатывают смесью многосернистого аммония и концентрированного раствора аммиака, профильтровывая жидкость в соответствующего размера фарфоровую чашку. Для более продолжительного действия смеси многосернистого аммония и аммиака фильтрование замедляют, вводя в трубку воронки свернутую цилиндром фильтровальную бумагу. Когда пройдет первая порция извлечения, ее снова переливают в воронку. Затем

<sup>1</sup> Надо обратить особое внимание на плотность бумаги: бумага с большими порами при дальнейшей обработке водным аммиаком может пропустить взвесь сернистой ртути при содержании ее в объекте в количестве нескольких миллиграммов.

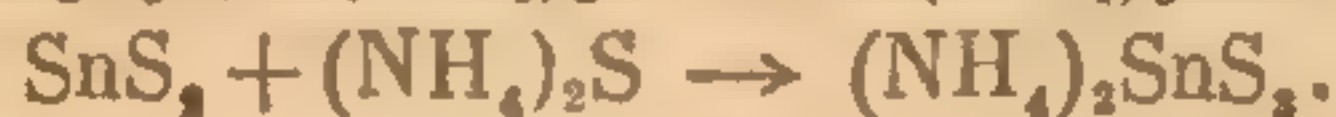
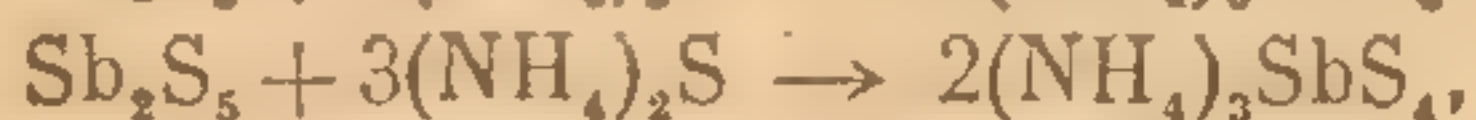
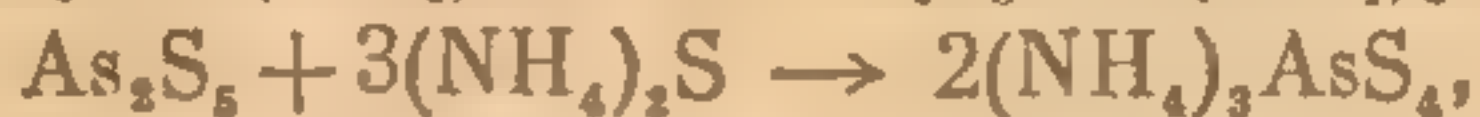
<sup>2</sup> Операция дает возможность убедиться, что нет избытка кислоты, мешающего полному осаждению сернистых металлов, например, сернистого свинца.

<sup>3</sup> При разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью по Фрезениусу и Баби.



два-три раза воронку снова наполняют смесью растворов много-сернистого аммония и аммиака.

При этом в раствор переходят сернистые соединения мышьяка, сурьмы и олова<sup>1</sup> вместе с осажденным сероводородом органическими веществами<sup>2</sup>.



В остатке на фильтре могут быть все остальные металлы, осаждаемые сероводородом: серебро (при разрушении серной кислотой), свинец (при неполном осаждении в виде сернокислого свинца), висмут, ртуть и медь (речь идет о металлах, имеющих токсикологическое значение)—осадок С. О наличии их будет свидетельствовать *черный цвет осадка* или хотя бы *черно-серый*<sup>4</sup> налет на белой бумаге фильтра.

Иногда остаток сернистых соединений (особенно при наличии ртути) имеет вид отдельных черных точек. Поэтому необходимо очень осторожно смывать остаток на дно фильтра и вести обследование не только простым глазом, но и при помощи лупы.

При отсутствии сернистых металлов на фильтре остается *совершенно белый* налет или даже осадок серы.

Фильтрат аммиачно-сернистого извлечения<sup>5</sup> (от осадка С) подвергают обработке для открытия мышьяка, сурьмы и олова.

### ОБРАБОТКА АММИАЧНО-СЕРНИСТОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ (ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАДКА С)

Жидкость выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха, остаток обрабатывают *концентрированной азотной кислотой*<sup>6</sup> и снова выпаривают.

В зависимости от цвета осадка операцию повторяют один-два раза. При этом получается небольшой *бледножелтый остаток*. Остаток смешивают с сухой содой ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )<sup>7</sup>, смачивают малым количеством

<sup>1</sup> В виде сульфосолей:  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_2$ , а мышьяк отчасти в виде кислородной соли:  $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup> При разрушении по Фрезениусу и Бабо.

<sup>3</sup> Аналогично происходит переход в пентасернистое соединение—сурьмы и в четырехсернистое—олова.

<sup>4</sup> Окись меди выделяется при разложении углекислой соли меди, сначала образующейся при сплавлении.

<sup>5</sup> Фильтрат представляет собой раствор сульфосолей и органических веществ или только последних (при способе Фрезениуса и Бабо), раствор сульфосолей или только растворитель (при разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием).

<sup>6</sup> Нужно брать кислоту наибольшей концентрации, лучше всего дымящую, удельного веса 1,5.

<sup>7</sup> Для перевода образовавшихся кислот (преимущественно мышьяково-вой) в соли натрия.



воды, хорошо смешивают фарфоровым шпателем и снова высушивают. Остаток стирают с сухой смесью равных количеств углекислого и азотнокислого натрия; остаток должен совершенно отстать от фарфора.

В объемистый тигель (в 30—50 см<sup>3</sup>) вносят немного натриевой селитры, расплавляют, поддерживая лишь слабое нагревание (держат дно тигля высоко над пламенем горелки), не позволяющие только застывать сплав, вносят в него мало-помалу, небольшими порциями, при помощи фарфорового шпателя или ложечки приготовленную, как выше описано, сухую смесь, не допуская ярких вспышек оставшихся органических веществ (во избежание разбрызгивания).

Быстрое прибавление, образование угля, вследствие скопления органического вещества, может вести к восстановлению заметных количеств мышьяковой соли в улетучивающийся *металлический мышьяк*. Поэтому каждую новую порцию (крупинку) можно добавлять тогда, когда сплав будет совершенно белым.

При больших количествах мышьяка, даже при *осторожном* добавлении, ощущается чесночный запах окисляющихся паров мышьяка, но такие количества его лежат вне возможностей количественного определения.

Расплавленная смесь иногда имеет черный цвет, несмотря на полное сгорание угля. При охлаждении сплава *черный* осадок опускается на дно. Это бывает при наличии *меди* в исследуемом объекте (вследствие заметного растворения сернистой меди—CuS—в многосернистой аммонии).

Сплав может содержать *мышьяк* в виде *мышьяковокислого натрия* ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ), *сурьму* в виде метасурьмянокислого натрия ( $\text{NaSbO}_3$ ), *олово* в виде оловяннонатриевой соли ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ) и *медь* в виде окиси<sup>1</sup>.

Сплав обрабатывают горячей дистиллированной водой, причем мышьяковокислый натрий растворяется, давая прозрачный раствор. В присутствии сурьмы и олова получается белый осадок или муть, а при наличии меди получается черная окись меди.

Жидкость вместе с осадком помещают в маленькую эрленмейеровскую колбочку и пропускают угольный ангидрид до насыщения: при наличии олова происходит выделение оловянной кислоты.

Описанная операция необходима, так как  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  совершенно нерастворим в присутствии натриевых солей, но растворяется в чистой воде (что и было бы при промывании).

Далее осадок (если он есть) отфильтровывают (осадок D).

Фильтрат от осадка D, в котором может содержаться мышьяк, помещают в небольшую фарфоровую чашечку (ополаскивая колбочку и сливая в чашечку), осторожно добавляют во избежание разбрызгивания<sup>2</sup> избыток разведенной серной кислоты и нагревают на пламени с сеткой для удаления азотной кислоты до полного удаления воды и до начала выделения тяжелых паров серной кислоты, поднимающихся с поверхности жидкости (стр. 110).

<sup>1</sup> Окись меди выделяется при разложении углекислой соли меди, сначала образующейся при сплавлении.

<sup>2</sup> Происходит выделение  $\text{CO}_2$  из соды и  $\text{N}_2\text{O}_3$  (и продуктов его разложения) из азотнокислого натрия, образующегося из азотнокислого натрия при восстановлении (сжигании).



Каплю жидкости (по прибавлении капли воды и охлаждении) смешивают с раствором *дифениламина* в концентрированной серной кислоте. При полном удалении азотной кислоты не будет помутнения. При наличии последнего жидкость по охлаждении смешивают с водой и снова нагревают. Операцию повторяют до *полного*<sup>1</sup> удаления  $\text{HNO}_3$ . Далее жидкость разбавляют пятикратным объемом воды<sup>2</sup>, подготавливая этим для испытания на *мышьяк* в аппарате Марша (см. ниже).

При наличии осадка D его помещают на часовое стеклышко<sup>3</sup>, растворяют в концентрированной соляной кислоте и в растворе открывают *сурьму, олово и медь*<sup>4</sup> (при наличии черного осадка).

## МЫШЬЯК

### Общий ход открытия

Для основного испытания на мышьяк служит способ Марша со внесенными в него изменениями<sup>5</sup>.

Способ Марша является единственно допустимым для судебно-химических исследований, так как при нем возможна проверка полученного результата. Образование в трубке аппарата Марша серобурого налета еще не является окончательным доказательством наличия мышьяка (разложение углеводородов—образование копоти—может вести к появлению слабых налетов). Окончательным доказательством является перевод серобурого налета путем окисления в *белый налет мышьяковистого ангидрида*, имеющего под микроскопом характерный кристаллический вид (стр. 134). Это упускается из вида некоторыми судебными химиками (даже при инструктировании молодых товарищей), предлагающими пользоваться вместо способа Марша потемнением или пожелтением бумажек, смоченных растворами нитрата серебра, хлорида или бромида ртути (II), что не дает возможности проверки и потому не является вполне объективным доказательством.

**Принцип способа.** Мышьяковая кислота, получающаяся при предыдущей обработке объекта исследования, содержащего мышьяк, восстанавливается водородом в момент выделения в мышьяковистый водород— $\text{AsH}_3$ :



**Открытие  $\text{H}_3\text{As}$ .** 1. Смесь водорода и  $\text{H}_3\text{As}$  закигают<sup>6</sup>: при боль-

<sup>1</sup> Удаление  $\text{HNO}_3$  имеет существенное значение при дальнейшем испытании на мышьяк в аппарате Марша.

<sup>2</sup> Иногда такой раствор при охлаждении закристалливывается; в этих случаях добавляют еще воды до растворения.

<sup>3</sup> При следах осадка его смывают, проколов фильтр, небольшим количеством воды и жидкость испаряют.

<sup>4</sup> Большая часть меди будет в осадке C с другими металлами группы сероводорода, при рассмотрении которых и будут изложены реакции на медь.

<sup>5</sup> Более полное и точное название этого способа—способ Марша-Либиха (G. Lockemann, Zschr. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905) или Марша-Либиха-Берцелиуса (Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, 2 Aufl., I, 71).

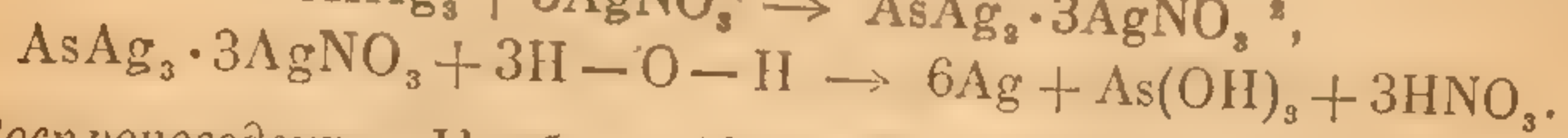
<sup>6</sup> Первоначальный прием Марша — см. James Marsch, Edinburgh. New Philos. Journ., 21, 229, 1836. Liebig's Annalen, 23, 207, 1837.



ших количества мышьяка получается синеватое пламя, ощущается чесночный запах, а при внесении в пламя холодных фарфоровых предметов на них образуются серобурые пятна металлического мышьяка [и твердого мышьяковистого водорода ( $\text{AsH}_3$ )<sub>n</sub>]<sup>1</sup>.

2. Смесь водорода и  $\text{H}_3\text{As}$  пропускают через накалившую в одном месте трубку: позади накалившей части трубки получается серобурий налет металлического мышьяка (и твердого мышьяковистого водорода) вследствие разложения:  $2\text{AsH}_3 \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2$ .

3. Мышьяковистый водород пропускают в разведенный раствор азотнокислого серебра: получается почернение вследствие выделения (восстановления) металлического серебра:



Воспроизведение. Колбу в 100 см<sup>3</sup>\* затыкают корковой пробкой с двумя<sup>4</sup> отверстиями. Через одно отверстие проходит капельная воронка, через другое — трубка, согнутая под прямым углом, соединенная с U-образной или прямой хлоркальцевой трубкой<sup>5</sup>. С последней соединяется восстановительная трубка при помощи черного каучука (стык в стык). Восстановительная трубка готовится из тугоплавкого стекла; в одном или нескольких местах она имеет значительные сужения<sup>6</sup> (например, до 1,5 мм при внутреннем диаметре трубки в 4 мм), конец ее вытягивается в острие, согнутое почти под прямым углом.

Весьма целесообразно пользоваться для получения  $\text{AsH}_3$  колбочкой с притертой пробкой, без резиновых соединительных частей, подобной изображенной на рис. 11, принятой в судебнохимическом

<sup>1</sup> Вследствие сгорания одного водорода аналогично образованию копоти (аморфного углерода) при внесении холодных предметов в пламя свечи, керосиновой лампы и др.

<sup>2</sup> В насыщенном растворе  $\text{AgNO}_3$  (в присутствии твердой соли) это соединение желтого цвета может быть получено.

\* При значительно большем объеме реакционной колбы чувствительность реакции уменьшается. Удобен так называемый аппарат Митчерлиха, в котором реакционным сосудом служит трубка, расширенная снизу в цилиндр, вместимостью в 40—50 см<sup>3</sup>. Нижнее отверстие его заткнуто пробкой с прорезом для прохождения жидкости. Трубку при помощи пробки вставляют в небольшой цилиндр. Через пробку проходит капельная воронка. Сверху реакционная трубка оканчивается присоединенным при помощи черного каучука (стык в стык) металлическим краном, к концу которого пришлифована металлическая трубка, соединяющаяся с хлоркальцевой трубкой. В принципе описанный аппарат сходен с аппаратом Бернтропа (см. Chem. Zbl., 1906, II, 156, Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 1, 150, 1924).

<sup>4</sup> Иногда делают и третье отверстие с сифонной трубкой, доходящей до дна колбы, для удаления части жидкости во время работы.

<sup>5</sup> Прокаленный  $\text{CaCl}_2$  насыщается угольным ангидридом. Локман (Zschr. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905) советует брать кристаллический хлористый кальций (изображение прибора см. Gadamer, стр. 152). Вата каталитически несколько разлагает  $\text{AsH}_3$ . G. Lockemann, Zeit. f. Chem., Bd. 99, S. 118.

<sup>6</sup> Перед сужениями места для накаливания обертываются медной сеткой для равномерного нагревания.



отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины.

Реакционную колбу ставят для охлаждения<sup>1</sup> в чашку или кристаллизатор с холодной водой.

В колбу помещают 10 г купированного «судебнохимически» чистого цинка. Чистый цинк плохо реагирует с кислотами, поэтому его купируют, погружая на одну минуту в 0,05% раствор сернокислой меди, и хорошо промывают водой<sup>2</sup>. Приливают приблизительно

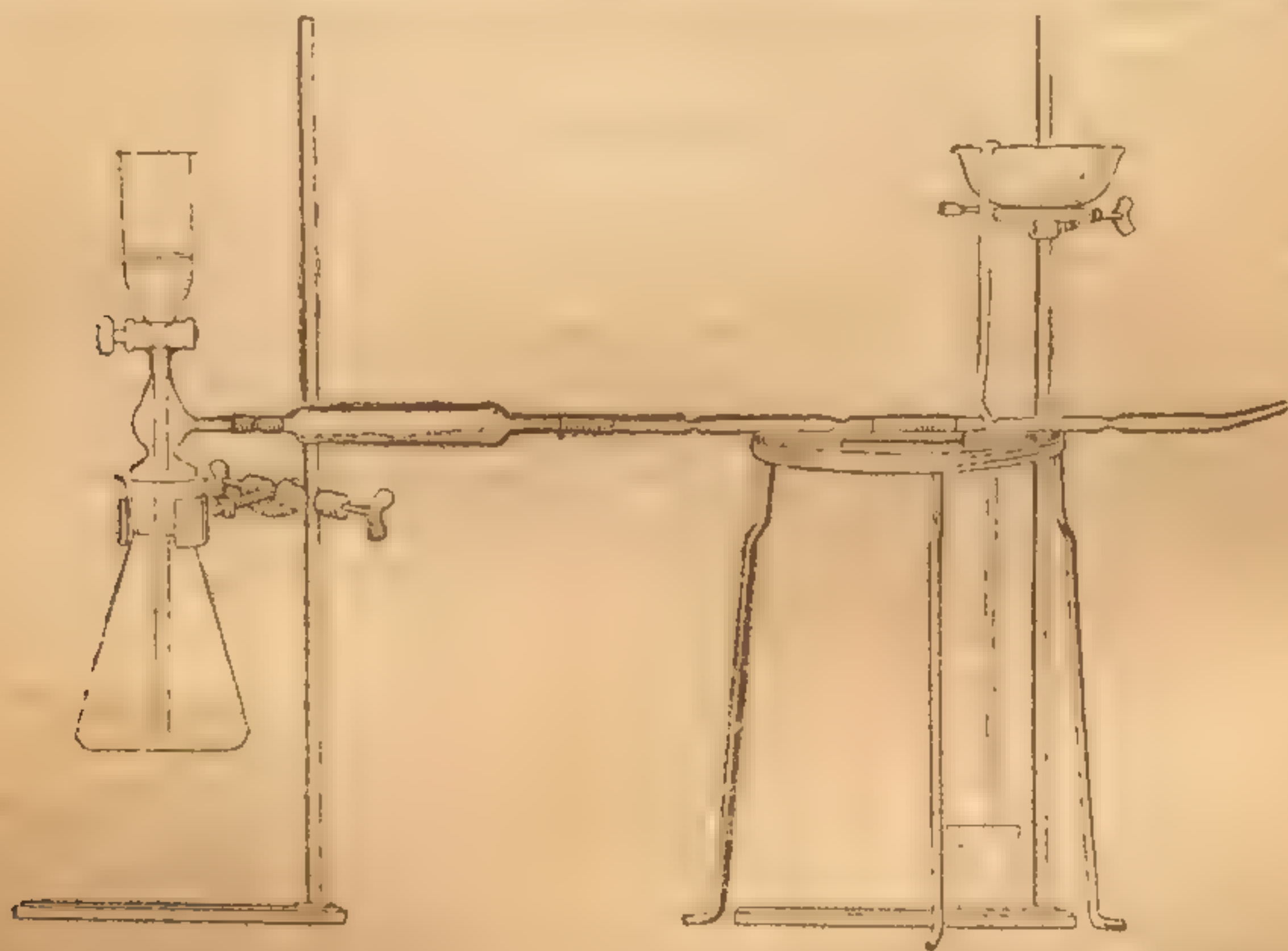


Рис. 11. Аппарат Марша (судебнохимического отдела ГНИИСМ).

20 см<sup>3</sup> разведенной «судебнохимически» чистой серной кислоты (1 : 10, или 1 : 8 по объему)<sup>3</sup>.

Затем, чтобы убедиться в вытеснении воздуха из прибора, через 15—20 минут над вытянутым концом восстановительной трубки помещают опрокинутую узкую пробирку. По вытеснении из нее воздуха водородом ее снимают, затыкают пальцем, относят от аппарата и зажигают; при вытеснении воздуха водород вспыхивает без треска взрыва.

Тогда водород, выходящий из прибора, зажигают и накаливают восстановительную трубку перед суженными местами до слабо красного каления<sup>4</sup>. Для охлаждения суженные места обертывают фити-

<sup>1</sup> При надобности добавляется лед. Важно, чтобы не было значительного повышения температуры реакции, при котором может идти восстановление  $H_2SO_4$  в  $H_2S$ , что понижает чувствительность реакции.

<sup>2</sup> Добавление катализаторов, как  $H_2PtCl_6$ ,  $CuSO_4$ , во время операции понижает чувствительность реакции и даже может при больших количествах прекратить образование  $AsH_3$  (медь). О вреде больших количеств меди см. К. Б. Хаит, Лабораторная практика, № 2, 22, 1939.

<sup>3</sup> Кислота берется 15—18%. При большой концентрации легче может наступить восстановление  $H_2SO_4$ :



<sup>4</sup> Всего удобнее—горелкой Теклю с щелеобразной насадкой.



лем из гигроскопической ваты, верхний конец которого опускается в чашечку с водой, а нижний — в стакан для стекания жидкости.

Спустя один час<sup>1</sup>, подложив под трубку белую бумагу, наблюдают, не появится ли буроватосерый налет в суженных и охлаждаемых местах восстановительной трубки<sup>2</sup>.

При *отсутствии* налета можно приступить и к испытанию, постепенно приливая через капельную воронку подготовленную для исследования на мышьяк жидкость. Сначала, отставив горелку от накаливаемой части трубки, смотрят, нет ли окрашивания пламени в характерный для мышьяка синеватый цвет, и отмечают, не ощущается ли чесночный запах. Затем в пламя вносят крышечки от фарфоровых тиглей



Рис. 12. Налет металлического мышьяка в трубке Марша.

или наружную поверхность фарфоровой чашечки, в которую для охлаждения налита вода<sup>3</sup>. При больших количествах мышьяка (несколько миллиграммов) получаются характерные буроватосерые металлические блестящие налеты (металлического мышьяка и твердого мышьяковистого водорода<sup>4</sup>). Далее при отсутствии налетов на фарфоре, а также для получения налетов, представляемых как *согрис delicti*, восстановительную трубку снова накаливают перед суженными местами. При отсутствии быстрого образования налетов опыт продолжают в течение часа<sup>5</sup> и наблюдают образование налетов в суженных местах трубки.

Затем, повернув восстановительную трубку (на 180°), вытянутый конец ее опускают в колбочку с 2—5% раствором азотнокислого серебра, слабо подщелоченным аммиаком<sup>6</sup>, и наблюдают почернение вследствие выделения металлического серебра.

Второе и третье испытание отличаются большей чувствительно-

<sup>1</sup> При ослаблении тока водорода понемногу добавляют разведенной (как выше указано) серной кислоты. Иногда наблюдение производят через полчаса; пробу с испытуемой жидкостью тогда нужно производить также в течение полчаса.

<sup>2</sup> Понятно, что величина налета зависит от условий реакции.

<sup>3</sup> Пластинки из необожженной глины для этого не годны.

<sup>4</sup> Налеты служат для дальнейшего испытания.

<sup>5</sup> Или получаса, смотря по времени предварительного испытания.

<sup>6</sup> Аммиак нужен для связывания азотной кислоты, образующейся при восстановлении:





стью, дающей возможность открывать десятые доли миллиграмма<sup>1</sup>— граница, которая и важна для судебнохимического анализа, так как дальнейшее повышение чувствительности<sup>2</sup> повлекло бы открытие следов мышьяка, находящихся почти всюду (см. «Токсикологическое значение мышьяка», стр. 138). Достаточно указать на распространение следов мышьяка дымом от сжигания каменного угля и на применение соединений мышьяка для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

Для проверки целесообразно оставшуюся от испытания по Маршу часть жидкости подвергнуть снова действию тока сероводорода и получить желтый осадок сернистого мышьяка<sup>3</sup>.

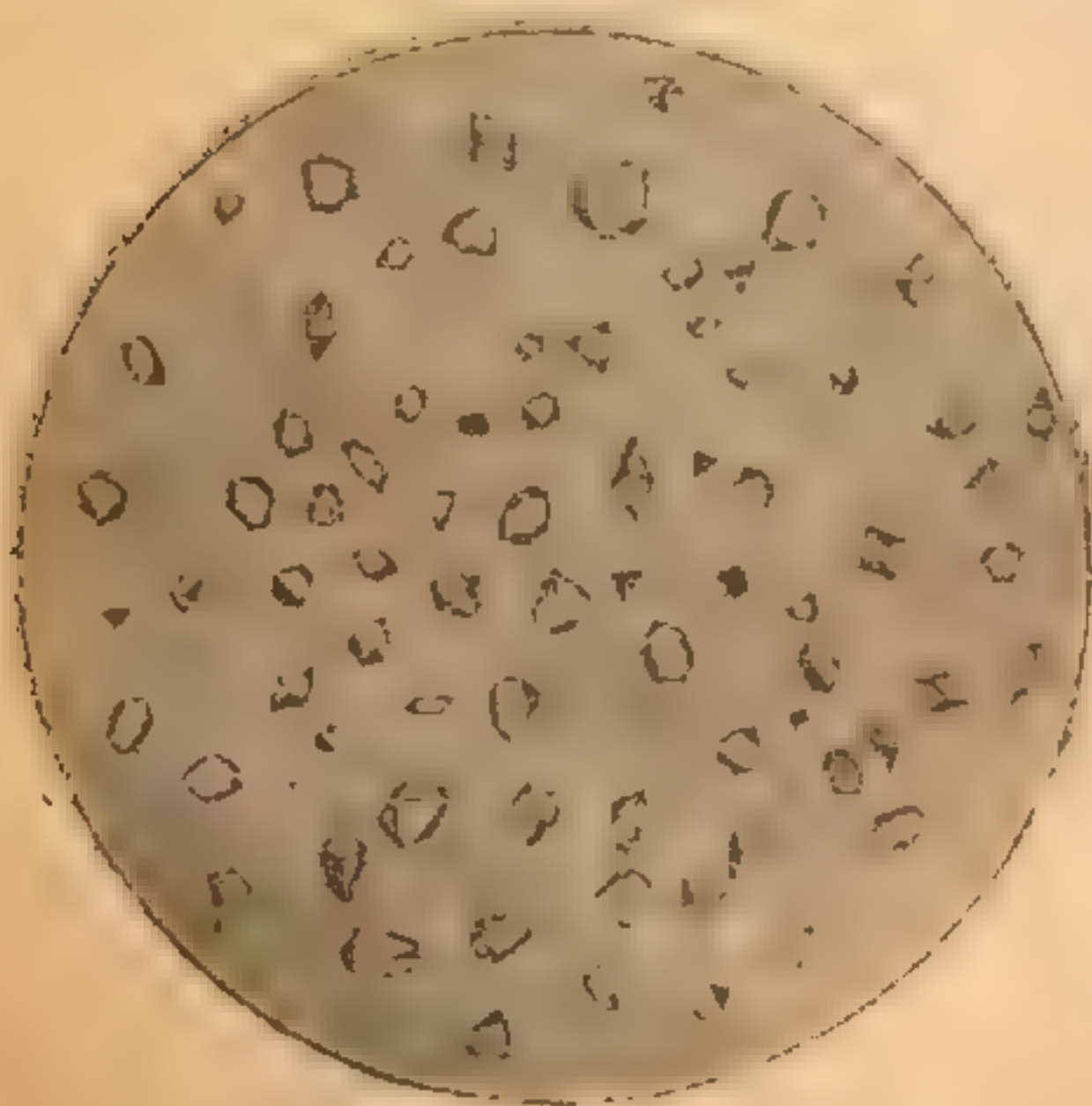


Рис. 13. Налет  $As_2O_3$  в капилляре острия трубки Марша.

Проверке подвергаются и налеты металлического мышьяка<sup>4</sup>.

Восстановительную трубку отделяют от прибора и, держа наискось, осторожно нагревают место налета; мышьяк возгоняется в токе воздуха, осаждаясь в холодной части (в капилляре острия восстановительной трубки) в виде белого налета мышьяковистого ангидрида ( $4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3$ ), причем у верхнего конца трубки ощущается его чесночный запах.

Под микроскопом и даже под лупой видно кристаллическое строение белого налета—октаэдры и тетраэдры (рис. 13).

Особенно наглядным и доказательным является приложение к делу микрофотограммы этого налета.

При пропускании сухого сероводорода через трубку белый налет принимает желтый цвет, переходя в сернистый мышьяк ( $As_2S_3$ ).

Желтый налет не изменяется при пропускании хлористого водорода.

Налеты металлического мышьяка, мышьяковистого ангидрида и сернистого мышьяка в запаянных отрезках трубок могут быть представлены как *corpus delicti*.

<sup>1</sup> Способ Марша сам по себе в описанной форме дает возможность открывать тысячные доли миллиграмма, но предыдущее осаждение сероводородом ограничивает чувствительность нашего судебнохимического испытания на мышьяк. Гадамер указывает, что при осаждении сероводородом на каждые 100 см<sup>3</sup> раствора в нем остается 0,01 мг мышьяка.

<sup>2</sup> См. A. Gautier, Comptes rendus de l'Academie des Sciences, 137, 158. G. Lockemann, Zschr. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905. Guillardum F. Schaefer, Ann. Chim. analyt. apl. 12, 152, Chem. Zbl., I, 1511, 1907. Billeter, Helv. Chim. Acta, I, 75, 1918. J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 151, 1924.

<sup>3</sup> Такое вторичное пропускание сероводорода, показывающее, что мышьяка находятся не следы, а более или менее весомые количества, особенно советует Витали (Vitali).

<sup>4</sup> Чернобурый налет может быть от разложения углеводов (действие  $H_2SO_4$  на попавшую пыль). Проверка насаживанием (отсутствие возгона  $As_2O_3$ ) дает возможность отличить этот налет от налета мышьяка.



## Источники возможных ошибок при испытании по Маршу

Хотя сурьма и отделяется в ходе анализа (при сплавлении с содой и селитрой, стр. 111), все-таки необходимо убедиться, что не осталось следов сурьмы и исключена возможность образования  $SbH_3$  и налета металлической сурьмы<sup>1</sup>:

1. При сурьме налеты в восстановительной трубке получаются не только позади, но и *впереди* накаливаемого места вследствие более легкой разлагаемости  $SbH_3$  и малой летучести сурьмы.

2. Налеты в трубке и пятна на фарфоре при наличии сурьмы — матово-черного цвета, при мышьяке — буровато-серого цвета с металлическим блеском.

3. Налеты мышьяка растворяются в растворе *хлорноватистокислого натрия* ( $NaOCl$ )<sup>2</sup>.

4. *Налеты сурьмы в восстановительной трубке при возгонке в воздухе дают аморфные белые налеты ( $Sb_2O_3$ ): под лупой и микроскопом не видно октаэдров и тетраэдров.*

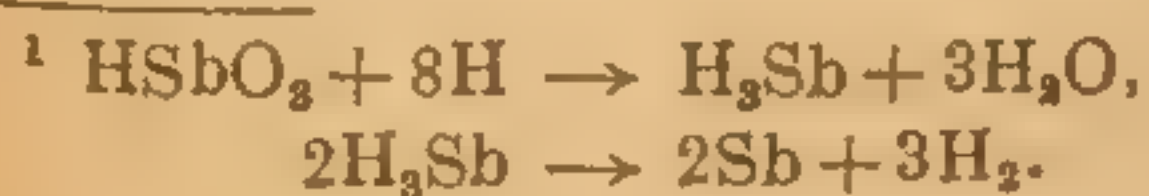
5. Белые налеты окиси сурьмы от тока сероводорода принимают красную или черную окраску сернистой сурьмы (две модификации  $Sb_2S_3$ ).

При пропускании хлористого водорода окраска *исчезает* (отличие от мышьяка).

6. Черный осадок при пропускании газа из аппарата Марша в  $AgNO_3$ <sup>3</sup> отфильтровывают, жидкость наливают в пробирку и *осторожно* приливают слой аммиака; только *при наличии мышьяка* появляется желтое кольцо (мышьяковистокислого серебра<sup>4</sup>).

7. При содержании в исследуемой жидкости соединений углерода (даже пыли) в восстановительной трубке могут получиться налеты угля. Сгорание при накаливании в токе воздуха, отсутствие образования белого кристаллического налета  $As_2O_3$  отличают их от налетов мышьяка.

8. Образование  $H_2S$ <sup>5</sup> может дать *желтые* или *буроватые* налеты серы. Сгорание с образованием  $SO_2$  (запах) отличает их от мышьяка. Понятно, что самое смешение возможно лишь со слабыми налетами мышьяка, которые и сами по себе мало доказательны.



<sup>2</sup> Раствор получается осаждением хлорной извести содой; затем раствор фильтруется. Проверяется его способность растворять пятна мышьяка. Употребляется свежеприготовленный раствор: после стояния раствор начинает растворять сурьму (возможно, вследствие образования  $NaClO_2$ ).

<sup>3</sup> Получается без подщелачивания аммиаком.

<sup>4</sup> При пропускании  $AsH_3$  в раствор азотнокислого серебра мышьяк переходит в мышьяковистую кислоту ( $H_3AsO_3 + 3AgNO_3 \rightleftharpoons Ag_3AsO_3 + 3HNO_3$ ).

Аммиак, связывая  $HNO_3$ , сдвигает равновесие вправо:  $SbH_3$  дает с  $AgNO_3$  осадок  $SbAg_3$ .

<sup>5</sup> См. предупреждение восстановления:  $H_2SO_4 + 8H \rightarrow H_2S + 4H_2O$  (стр. 132):

- 1) охлаждение реакционной колбы;
- 2) достаточное разведение  $H_2SO_4$ .



С другой стороны, и при наличии мышьяка может не получиться налетов. Это может обуславливаться: 1) присутствием окислителей, как хлор и азотная кислота<sup>1</sup>; 2) наличием значительного количества солей многих металлов (ртути, меди и железа<sup>2</sup> и т. д.), мешающих образованию мышьяковистого водорода<sup>3</sup>; 3) наличием селена в серной кислоте (образование  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) и 4) восстановлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{H}_2\text{S}$  (образование  $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

### Количественное определение

1. При больших количествах мышьяка, что видно по осадку от сероводорода, превалирующему над осадком органических веществ, удобно весовое определение в виде  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

Кислую жидкость нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции<sup>4</sup>, по каплям, помешивая, добавляют магnezиальной смеси (стр. 93), затем на  $\frac{1}{2}$  объема 10% аммиака, ставят на 12 часов, фильтруют через тигель Гуча (или тигель с пористым дном), последний помещают при помощи асбестового кольца в больший фарфоровый тигель и слабо прокалывают до постоянного веса<sup>5</sup>. Количество мышьяка обычно перечисляют на  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

2. Возможно определение мышьяка по выделению иода из  $\text{KJ}$  мышьяковой кислотой: сернокислый раствор (получаемый по ходу определения для испытания в аппарате Марша) разводят до содержания 33%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в колбочке с притертой пробкой), прибавляют 4% иодистого калия и спустя 20 минут титруют гипосульфитом. При этом нужно предварительно вполне убедиться, что используемый раствор не содержит окислов азота (реакция с дифениламином)<sup>6</sup>.

3. Мышьяк после разрушения получается в виде мышьяковой кислоты; казалось бы, вполне применимой должна быть чувствительная реакция на мышьяковую (и фосфорную) кислоту по Де-

<sup>1</sup> См. полное удаление азотной кислоты, стр. 111.

<sup>2</sup> 10% меди, даже осажденной на цинке, количественно удерживают мышьяк (Локман).

<sup>3</sup> Предосторожности и источники ошибок при испытании по Маршу см. *Locketann*, *Zschr. ang. Chem.*, Bd. 48, S. 149. Применение им осаждения гидроокисью железа внушает опасения за полноту образования  $\text{AsH}_3$ . Окисление  $\text{AsH}_3$  солями железа и удержание мышьяка ими см. *А. В. Николаев*, Лабораторная практика, № 5, 19, 1941; *W. D. Harkins*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 32, 578 (1910): при нахождении 7% железа при 35 ч. цинка образование  $\text{AsH}_3$  снижается на 84%; при 0,16% при 35 ч. цинка снижается на 46%. Недопустимо применять для испытания в аппарате Марша жидкость по разрушению частей органов (с содержанием железа), непосредственно по разрушении, без осаждения сероводородом и дальнейшей обработки.

<sup>4</sup> При щелочной реакции осаждение магnezиальной смесью может дать среднюю соль  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ , которая уже не дает  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4(\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7)$  и этим изменяет вес.

<sup>5</sup> Условия осаждения магnezиальной смесью см. *W. Morgan*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, v. 49, 1451.

<sup>6</sup> Применение этого метода было подробно разработано *М. С. Бороздиной* (в дипломной работе на химико-фармацевтическом факультете ИИ МГУ в 1929 г.). При малых концентрациях  $\text{As}$  реакцию нужно вести в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Этим путем можно определить 4 мг  $\text{As}$ .



ниже—появление синей окраски от сульфомolibденового реактива. Однако опыты, произведенные в судебнохимическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, показали, что осадок от осаждения сероводородом, по разрушении сплавлением с содой и селитрой, содержит заметные количества фосфорной кислоты (из разрушаемых внутренностей), что делает реакцию Дениже в этом случае непосредственно не применимой.

Одновременное нахождение мышьяковой и фосфорной кислоты требует отделения мышьяка в виде хлористого мышьяка (стр. 96)<sup>1</sup>.

4. Ряд методов количественного определения основан на изменении от  $AsH_3$  цвета бумажек, пропитанных хлоридом или бромидом ртути (II). Такие определения удобны при весьма малых количествах мышьяка. Ряд пробирок затыкают хорошими корковыми пробками с отводящими тонкими трубочками, в которые помещают совершенно одинаковые полоски фильтровальной бумаги, пропитанные раствором хлорида (или, что чувствительнее, бромида) ртути (II). В пробирки помещают: в одну—испытываемый раствор, в другую—дистиллированную воду в количестве, равном объему испытываемого раствора (для «слепого опыта»), в остальные—различные количества стандартного раствора, приготовленного из  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ , соответствующие сотым и тысячным долям миллиграмма мышьяка, и дополняют водой до объема испытываемого раствора. Затем во все пробирки прибавляют равные количества серной кислоты и металлического цинка, вводят в пробирки кусочки гигроскопической ваты, пропитанной ацетатом свинца и высушенной, затем затыкают пробками с трубочками, содержащими реактивные бумажки. Спустя час одновременно констатируют отсутствие изменения в цвете бумажки в «слепом опыте» и сравнивают изменение в цвете бумажки в опыте с испытываемой жидкостью с бумажками в опытах со стандартными растворами<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> По отношению к определению мышьяка во внутренностях этот способ был проверен в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины А. Брехштедт (Лабораторная практика, 1939 г., № 4, стр. 21). При этом оказалось, что потери составляют при количествах около 1 мг 7%; при десятых долях миллиграмма—от 10 до 20%. Причиной потерь является большое число промежуточных операций (разрушение внутренностей, отгонка хлористого мышьяка и его окисление в мышьяковую кислоту).

Опыты Брехштедт показывают, что при количествах мышьяка 4 мг и выше (что узнается предварительным количественным определением или оценкой по налету в аппарате Марша) лучшие результаты дает нодометрическое определение, а при количествах от 4 до 0,5 мг пригоден упомянутый выше способ с отгонкой  $AsCl_3$ . Об определении еще меньших количеств путем изменения цвета бумажек, пропитанных раствором хлорида или бромида ртути (II).

<sup>2</sup> Определение по выделению подмышьяковой кислотой см. L. Rosenthaler, Zschr. f. analyt. Chem., 45, 596, 1906. K. Bottger u. W. Bottger, Zschr. für. analyt. Chemie, 70, 97, 1927. B. Ormont, Zschr. f. analyt. Chemie, 70, 310, Chem. Zbl., 1, 2112, 1927. Колориметрическое определение мышьяка пробой Гутцейта: Тредвел, Количественный анализ. Beck u. Merres, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte, 50, 38, 1917. Smith u. Hollins, Zschr. für analyt. Chemie, 475, 1918, и литература за последующие годы.



Нефелометрическое определение мышьяка в виде взвеси  $As_2S_3$  (при малых количествах). Восстанавливают  $As^V$  в  $As^{III}$  в жидкости, подготовленной к испытанию в аппарате Марша, добавлением соли гидрозина или насыщенного раствора  $SO_2$ , кипятят до удаления  $SO_2$ , разбавляют водой до определенного объема, прибавляют 1% водного раствора желатинны и определенный объем свеженасыщенной сероводородом воды. Одновременно при тех же условиях приготавливают стандартные растворы с определенным содержанием  $As_2O_3$  и сравнивают взвеси  $As_2S_3$  [Ср. Ф. Году, Chem. Abstr., 32, 2052 и 6976 (1938)].

### Токсикологическое значение

Одним из самых старых ядов при умышленных отравлениях является мышьяк. Открытие мышьяка было первым шагом судебной химии<sup>1</sup>. Широкое применение белого мышьяка (мышьяковистого ангидрида— $As_2O_3$ ) для уничтожения тараканов, крыс и т. д. создало ему повсеместную известность и сделало его общедоступным, что в связи с отсутствием запаха и сладковатым вкусом сделало его особенно удобным орудием преступлений. Особенно часто случаи отравлений встречались в наших деревнях. Мышьяк как орудие мести, средство для освобождения от мужа, свекрови и т. д. часто фигурировал в судебных процессах. С начала XX столетия число отравлений мышьяком начинает падать: более распространенным оказывается новое страшное средство—сулема.

Применение препаратов мышьяка в борьбе с вредителями полей и садов несколько повысило число отравлений мышьяком.

Борьба с насекомыми, крысами, мышами и т. д. при помощи мышьяка при неосторожном с ним обращении может повести к случайным отравлениям.

Бумага от мух, содержащая 1—2% мышьяковистого ангидрида, растворенного при помощи соды, разложенная на тарелках с сахарным сиропом, неоднократно служила причиной отравления маленьких детей, лизавших содержимое тарелок.

Отрава для мышей, содержащая мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк), положенная в закрома и другие хранилища для зерна, муки и пр., в ряде случаев часто являлась источником отравления большого числа людей<sup>2</sup>.

Отравление тараканов парижской или швейнфуртской зеленью (зелень Шееле, мышьяковистая медь) путем ее нагревания давало случаи отравлений.

Употребление швейнфуртской зелени (мышьяковистой меди) для борьбы с вредителями садов может вести за собой попадание

<sup>1</sup> Первоначальная проба Марша была предложена в 1836 г.; разрушение органических веществ по Фрезениусу и Бабо—в 1844 г.

<sup>2</sup> Так, например, в начале нынешнего столетия (около 1905 г.) массовое отравление произошло в одном из подмосковных уездных городов вследствие попадания таким образом мышьяковистого ангидрида в гороховую муку.



мышьяка во фрукты и ягоды<sup>1</sup>, а также на траву, что часто вызывало гибель скота.

Швейнфуртская зелень часто служила для окраски елочных свечей<sup>2</sup>, вызывая тем если не смертельные, то во всяком случае тяжелые отравления.

Далее мышьяк часто встречается и в других минеральных красках в виде примеси, например, в *охрах* (окиси железа)<sup>3</sup> и во всех красках, при выработке которых применяется серная кислота, содержащая мышьяк.

Нахождение мышьяка в серной кислоте—обыкновенное явление; с ней мышьяк заносится в патоку, а затем с патокой—в другие пищевые вещества.

Присутствие мышьяка в серной и соляной кислотах может вызвать острые и хронические отравления при растворении в них металлов. Так, например, при паянии употребляется кислота для очистки поверхности металлов от окислов<sup>4</sup>, при приготовлении солей. При этом отравляющим агентом является образующийся мышьяковистый водород, сравнительно часто вызывающий хронические профессиональные заболевания<sup>5</sup>.

Сернистый колчедан, содержащий мышьяк, может явиться причиной отравлений при производстве серной кислоты по камерному способу, особенно при чистке камер<sup>6</sup>.

Применение мышьяковых красок для печатания обоев, а также добавление швейнфуртской зелени к клейстеру, которым приклеивают обои для предохранения от порчи, вызывает в сырых помещениях (вследствие развития плесени) появление чесночного запаха мышьяковистого водорода (по некоторым авторам, запах принадлежит этилозамещенным  $AsH_3$ —этиларсидам)<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> О содержании As во фруктах см. *E. Remy, Dtsch. med. Wschr., Bd. 53, S. 1518*. Автор нашел от 0,06 до 2,7 мг As на 1 кг (применение арсенита свинца).

О нахождении As и Pb на овощах и фруктах см. *K. Lendlich u. F. Mayer, Zschr. f. Untersuch. Nahrungsmitteln, Bd. 52, S. 441, Bd. 54, S. 137*. Мышьяк в табаке: *Remington, Journ. Amer. Chem. Soc., vol. 49, p. 1411*.

<sup>2</sup> См., например, сообщение Лове (*The Analyst, 14, 83, 1889*). Между 1903 и 1910 г. в Москве у торговцев неоднократно отбирались свечи, окрашенные в зеленый цвет швейнфуртской зеленью. Свечи, взятые непосредственно на заводе, их приготавлившем, не содержали мышьяка и были окрашены борноокислым хромом. Только при повторных обследованиях завода удалось обнаружить, что на заводе обыкновенно применялась швейнфуртская зелень, как более дешевая и легче получаемая краска, и только перед осмотрами (о времени которых завод кем-то предупреждался) употреблялись «настоящие краски».

<sup>3</sup> *C. Fischer, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte, 19, 672, 1903*.

<sup>4</sup> Для этого пользуются, например, раствором цинка в соляной кислоте (жидкость для плавки). *Lunge, Chem. Zeitung, 1169, 1904*.

<sup>5</sup> *J. Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 190, 394, 396, 1911* (литература). *Lehmann, Краткий учебник профессиональной гигиены, 184, 378, 1923*.

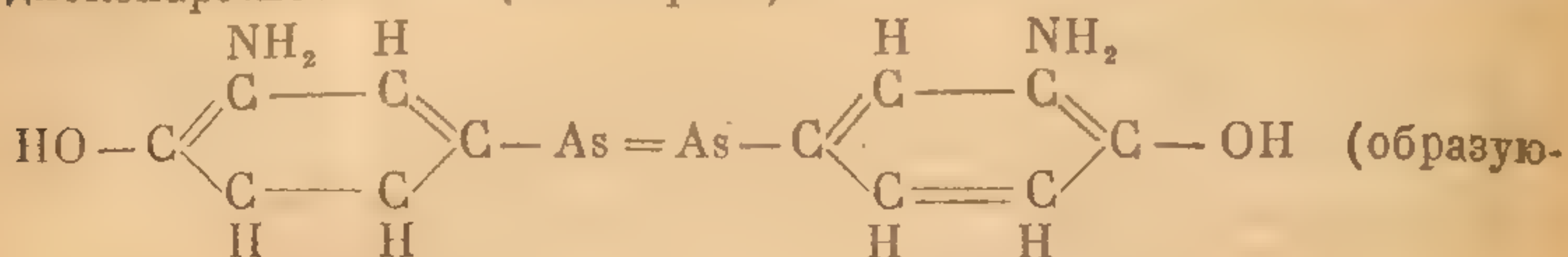
<sup>6</sup> Гродзовский (Анализ воздуха на промышленных предприятиях) приводит исследования пыли на некоторых заводах серной кислоты.

<sup>7</sup> *B. Gosio, Berichte der Dtsch. chem. Gesellschaft., 30, 1024, 1897. A. Maassen, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte, 18, 475, 1902*.

Ср. *K. Tiling, Хроническое отравление мышьяком вследствие содержания его в обоях, Dtsch. Med. Wschr., Bd. 52, S. 2126*.



Органические препараты мышьяка—главным образом диаминодидоксиарсенобензол (сальварсан):



щий особенно ядовитую окись:  $\text{HO}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{C}-\text{As}=\text{O}$ ) и его

производные—неосальварсан<sup>1</sup> и др.—давали повод к «медицинским отравлениям».

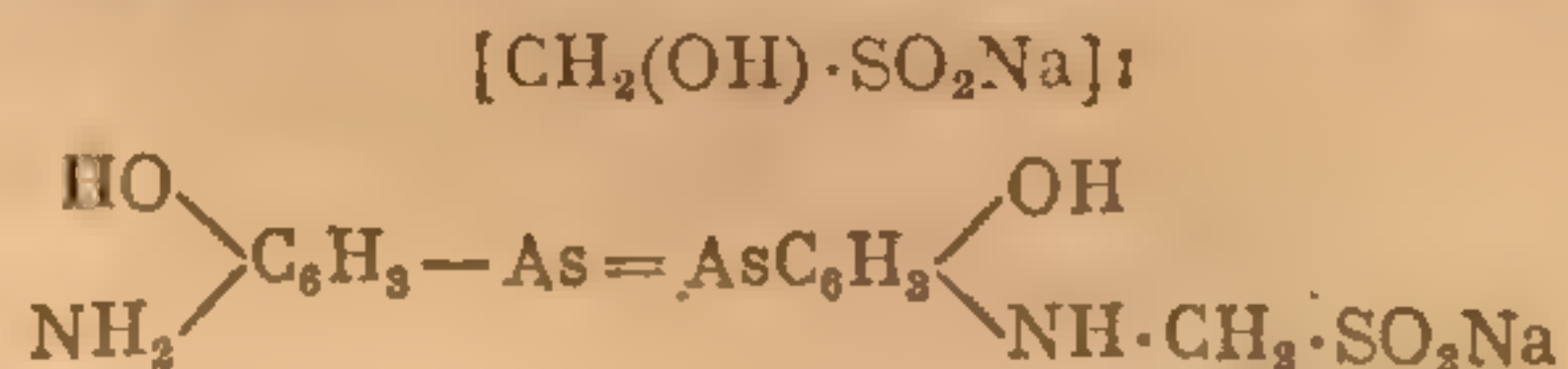
Следы мышьяка широко распространены в природе.

Наличие мышьяка в каменном угле при его горении и обработке способствует распространению мышьяка<sup>2</sup>. Это обстоятельство требует большой осторожности в заключениях о нахождении следов мышьяка при подозреваемых отравлениях, а также в пищевых продуктах, делая неизбежными количественные определения.

Мышьяк, попадая в организм в следах отовсюду (например, с дымом, в частности, с табачным, отлагается и накапливается в актодермических органах, каковы волосы (см., например, Chem. Zentralbl., 1932, II, 3754), что надо иметь в виду при их исследовании.

Неоднократно поднимался вопрос о постоянном нахождении мышьяка в человеческом организме<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> В настоящее время сальварсан вытеснен его производным *новоарсолом*, представляющим собой сочетание сальварсана с одним или двумя молекулами ронгалита:



<sup>2</sup> Распространение As дымом предприятий см. Chem. Zbl., II, 518, 1936. Мышьяк распространяется иногда на расстояние до 10 км и может вызывать случаи отравлений пчел, скота и т. д.

<sup>3</sup> Еще в 1841 г. при Парижской академии наук была образована комиссия, состоявшая из крупнейших ученых (Бусиньо, Дюма Реньо и Тенар), пришедшая к отрицательным результатам (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 12, 1076).

Позднее с доказательствами нахождения «нормального» мышьяка в организме выступил Готье (A. Gautier, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 134, 1394, 1902. Zschr. für physiol. Chemie, 36, 391, 1902. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 137, 158, 170, 261, 1920)—главным образом в органах актодермического происхождения (волосах, коже, перьях). Бертран (Bertrand, Comptes rendus de l'Académie de Sciences, 34, 134, 1902) находил As и во внутренних органах. Работы их вызвали ряд возражений: Zimke, Vierteljahrsschr. für gerichtliche Med., 23, 51, 1902. Kunkel, Zschr. f. physiol. Chemie, 44, 1905 и далее ряд других немецких авторов (например, Dennstedt, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft, 44, 5, 1911).

Во во  
роде и в  
количест  
гического  
применя  
родом<sup>3</sup>.  
Боль  
кладбищ  
из могил  
из земли  
нуты спе  
Поэто  
особенно  
о поступ  
трупов д  
в землю  
виях<sup>5,6</sup>).

<sup>1</sup> Gadamer  
логическом  
S. 364.

<sup>2</sup> В во  
294, 1937.  
1932) при  
литературу

Юнг и  
от отравле  
44 и 32 мг<sup>9</sup>  
шего спуст  
1942, I. Ch

<sup>3</sup> По о  
ности в ра  
При ш  
реактивах и  
ном испыт  
иногда упус  
як по Мар  
родом.

Чувстви  
при работе)  
As. Осажде  
и тем гаран  
данное свиде  
ственное оп  
Если пр  
предваритель  
не всегда от  
стве объекто  
лителей), ух  
авторами, пр  
ческом мате  
Zschr. I  
Zentralhalle,  
Gadamer  
S. 856.



Во всяком случае, широкое распространение мышьяка<sup>1,2</sup> в природе и в жизни людей ведет к нахождению его в организмах, но эти количества (ниже сотых долей миллиграмма) не имеют токсикологического значения и ниже тех, которые открываются при обычном применении в судебной химии анализе с осаждением сероводородом<sup>3</sup>.

Большое значение имеет мышьяк, иногда содержащийся в земле кладбищ<sup>4</sup>. В этих случаях при нахождении мышьяка в вырытом из могилы трупе возникает вопрос, не попал ли мышьяк в труп из земли кладбища (украшения гроба всегда должны быть подвергнуты специальному исследованию на мышьяк).

Поэтому при нахождении мышьяка в трупе и земле кладбища, особенно в растворимой форме, определенное решение вопроса о поступлении мышьяка из почвы может дать исследование других трупов данного кладбища или же помещение на известное время в землю трупа животного (в то же время года и при тех же условиях<sup>5,6</sup>).

<sup>1</sup> Gadamer, Lehrbuch der Chemischen Toxicologie, 2 Aufl., 133, 1924. О физиологическом содержании мышьяка в моче см. Ivar Bang, Bioch. Zschr., Bd. 165, S. 364.

<sup>2</sup> В волосах найдено от 5 до 50  $\gamma$  на 100 г волос. I. Wührer., Bioch. Zschr., 294, 1937. Chem. Zbl., II, 1805, 1938. Van Itallie нашел (Chem. Zbl., II, 3754, 1932) при смертельном отравлении 2,2 мг As на 100 г волос. Автор приводит литературу по данному вопросу.

Юнг и Смит при исследовании волос и костей двух трупов лиц, погибших от отравления, спустя 9½ лет после погребения нашли мышьяк: в волосах 44 и 32 мг%, в костях 0,05 и 0,02 мг%; в волосах и коже трупа человека, умершего спустя 30 часов после отравления, — 0,77 мг% [Brit. Medic. Journ., 251, 1942, I. Chem. Abstracts, 37, 4794 (1943)].

<sup>3</sup> По опытам Гадамера, на каждые 100 см³ осаждаемой сероводородом жидкости в растворе остается 0,01 мг мышьяка (Lehrbuch, 141).

При широком распространении малых количеств As в природе, наших реактивах и даже посуде возможно открытие этих количеств при непосредственном испытании жидкости (по разрушении объекта) в аппарате Марша, что иногда упускается судебными химиками, производящими испытание на мышьяк по Маршу (и даже Гуттейту) без предварительного осаждения сероводородом.

Чувствительность аппарата Марша (даже без особых предосторожностей при работе) дает возможность открыть гаммы (тысячные доли миллиграмма) As. Осаждение сероводородом исключает возможность открыть эти количества As. Осаждение сероводородом исключает судебное химическое исследование; все скажи тем гарантирует от случайностей судебнохимическое исследование; все скажи, что свидетельствует также, сколь необходимо при открытии As его количественное определение.

Если при непосредственном испытании жидкости после разрушения без предварительной процедуры осаждения сероводородом и т. д. в аппарате Марша не всегда открывается мышьяк, то это следует приписать наличию в большинстве объектов большего или меньшего количества окисных солей железа (окислы железа), ухудшающих условия образования AsH<sub>3</sub>. Это упускается из виду авторами, предлагающими для определения «физиологического» As в биологическом материале осаждения мышьяка гидроокисью железа.

<sup>4</sup> Zschr. für Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmitteln, 14, 38, 1907. Pharm. Zentralhalle, 50, 63, 534. Chem. Zeitung, 939, 1907.

<sup>5</sup> Gadamer, Lehrbuch, 131.

<sup>6</sup> О нахождении As в золе трупа см. Zschr. f. ang. Chemie, Bd. 41, S. 856.



## Частные случаи открытия мышьяка

**Неорганические препараты.** Для мышьяковистого ангидрида ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) в порошке характерна форма кристаллов (октаэдры и тетраэдры под микроскопом), трудная растворимость в воде, восстановление в металлический мышьяк при нагревании в трубочке с углем (см. предварительные испытания, стр. 32).

При действии сероводорода в подкисленном растворе получается желтый осадок сернистого мышьяка, растворимый в избытке аммиака и нерастворимый в концентрированной соляной кислоте.

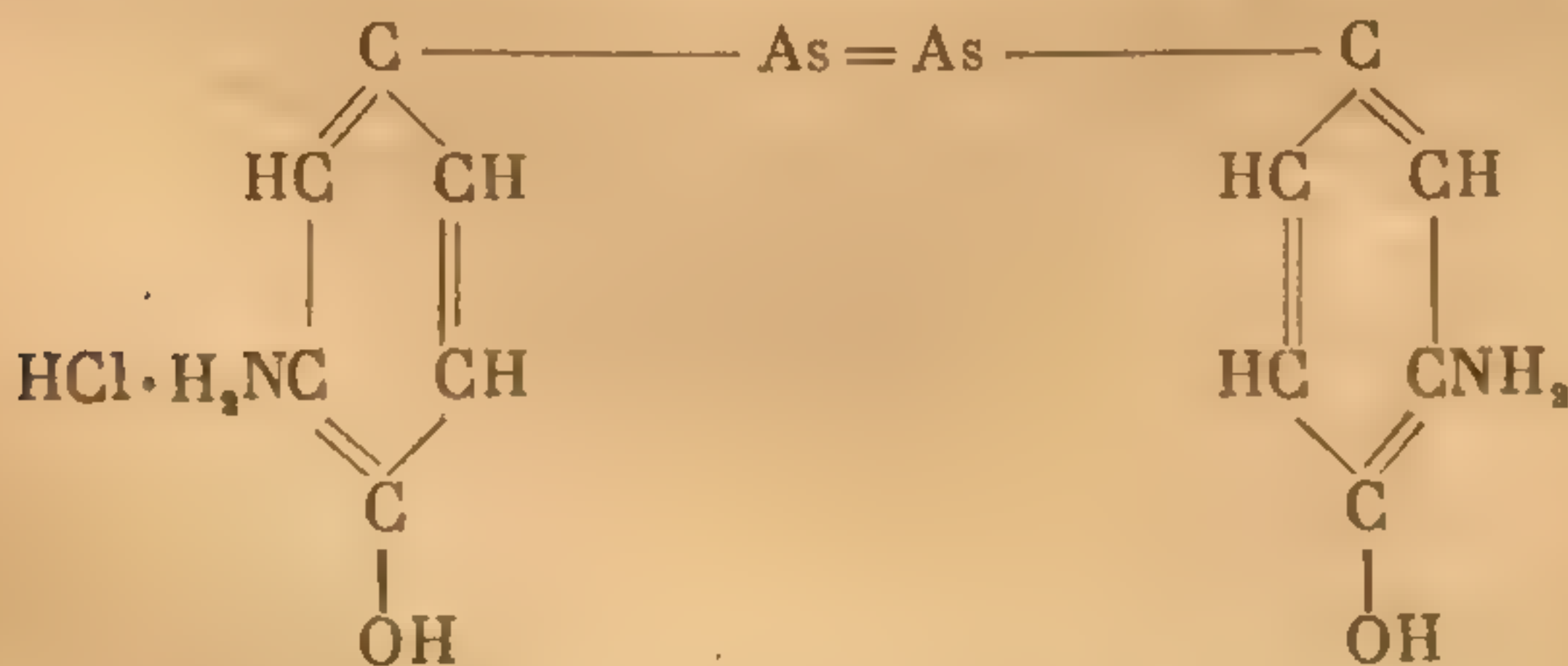
При добавлении к раствору мышьяковистой кислоты (к раствору ангидрида) азотнокислого серебра и одной-двух капель водного аммиака получается *желтый* осадок мышьяковистого серебра ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ ). Мышьяковая кислота ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) дает вышеописанные реакции при действии азотнокислого серебра—краснобурый осадок мышьяковокислого серебра ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ). При действии мышьяковой кислоты на подкисленный раствор иодистого калия происходит выделение иода:



**Органические препараты.** Среди них первое место занимают диоксидаминоарсенобензол (сальварсан) и его производные.

Для открытия в них мышьяка они должны быть разрушены сплавлением с содой и селитрой (стр. 111).

Сальварсан (его хлористоводородная соль) представляет собой



светложелтый порошок, медленно растворимый в воде с образованием раствора кислой реакции. Легко окисляется на воздухе, что проявляется потемнением. Содержание мышьяка—31,6%. Мышьяк в сальварсане не осаждается сероводородом, но проба Гутцейта дает положительный результат. Сальварсан дает реакцию образования азокраски. Объектом для открытия сальварсана обыкновенно является моча.

10 см<sup>3</sup> мочи подкисляют соляной кислотой, охлаждают до 0°, прибавляют осторожно, по каплям, 0,5% раствора азотистокислого натрия ( $\text{NaNO}_2$ )—4—5 капель. Полученную жидкость приливают

в виде сл.  
натром: 1  
Азокр  
сальварса  
Прим  
тиламин  
Понят  
когда одн  
Неоса

$\text{H}_2$   
 $\text{HO}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$

представл  
нейтраль

От

Для о  
рушение

При з  
также пр  
бежно ра

При о  
ление.

Открыт

Разру  
При иссл

1—2 л  
и при на  
воды) ра  
аммонием  
Особен  
чаще встр  
( $\text{SbO} \cdot \text{KSCl}_4$ )  
мые при

<sup>1</sup> Ср. М  
<sup>2</sup> Колон  
N. Autenri  
<sup>3</sup> При  
а, но и β-н  
щего красн  
<sup>4</sup> На За  
<sup>5</sup> Во м  
мета счища  
ром аммиак  
дуются на м



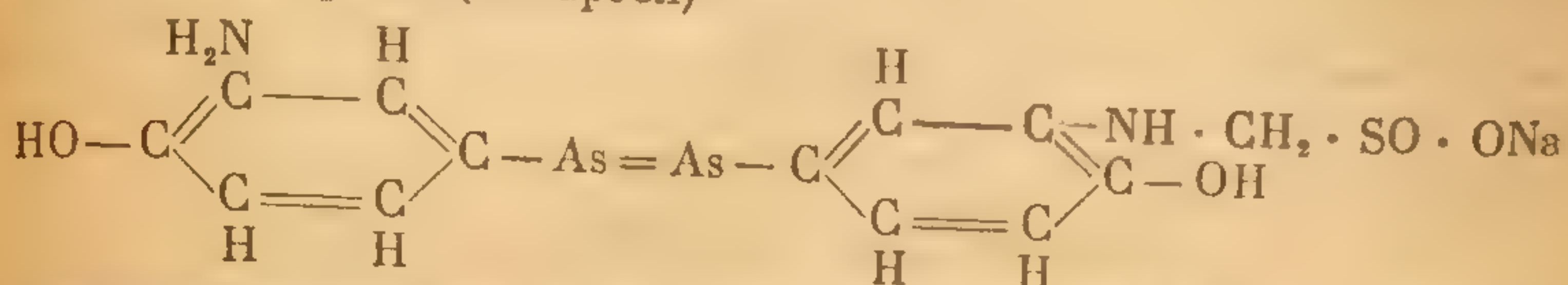
в виде слоя к 5 см<sup>3</sup> 1% раствора резорцина<sup>1</sup>, подщелоченного едким натром: на границе двух слоев появляется красное кольцо<sup>2</sup>.

Азокраска получается только в первые часы по впрыскивании сальварсана.

Применение вместо резорцина подкисленного раствора  $\alpha$ -нафтиламина дает красное (до красно-фиолетового) окрашивание<sup>3</sup>.

Понятно, что реакция образования азокраски имеет значение, когда одновременно находят и мышьяк.

Неосальварсан (новарсол)



представляет светложелтый порошок, растворимый в воде; растворы нейтральной реакции. Неосальварсан дает реакции сальварсана.

#### Открытие мышьяка в пищевых и вкусовых продуктах

Для открытия мышьяка в растительных объектах удобно разрушение серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 109).

При животных объектах, например, консервах, этот способ также применим, но при больших их количествах (100—200)<sup>4</sup> неизбежно разрушение соляной кислотой и бертолетовой солью.

При обнаружении мышьяка необходимо количественное определение.

#### Открытие мышьяка в красках, окрашенных предметах<sup>5</sup>, обоях

Разрушение ведется серной кислотой и азотнокислым аммонием. При исследовании обоев берут 100 см<sup>3</sup>, измельчают и разрушают.

#### Открытие мышьяка в воде

1—2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане и при наличии большого количества органических веществ (сточные воды) разрушают их в остатке серной кислотой и азотнокислым аммонием.

Особенно важно не смешать мышьяк в воде с сурьмой, которая чаще встречается в сточных водах, так как впинокаменноокислая ( $\text{SbO} \cdot \text{KCs}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) и молочнокислая соли сурьмы—продукты, применяемые при крашении в качестве протравы.

<sup>1</sup> Ср. L. Abelin, Münch. med. Wschr., 1002, 1911.

<sup>2</sup> Колориметрическое определение сальварсана и неосальварсана в моче N. Autenrieth u. Taege, Münch. med. Wschr., 1479, 1922.

<sup>3</sup> При атоксиле— $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \cdot (\text{OH})(\text{ONa})$ —азокраску дает не только  $\alpha$ , но и  $\beta$ -нафтиламин, что служит отличием атоксила от сальварсана, не дающего красной окраски с  $\beta$ -нафтиламином.

<sup>4</sup> На Западе берут 20 г.

<sup>5</sup> Во многих случаях, например, при исследовании игрушек, краска с предмета счищается механически или же предмет обрабатывается водным раствором аммиака; раствор выпаривается на водяной бане, и остаток далее исследуется на мышьяк.



### *Открытие мышьяка в земле (кладбищ)*

1. Исследуемую землю (200—500 г) извлекают сначала водой. Вытяжку фильтруют, выпаривают, разрушают органические вещества сплавлением с содой и селитрой (стр. 111) или серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 109).

2. Далее землю извлекают водным аммиаком, поступая с вытяжкой по вышеописанному.

3. Затем часть земли обрабатывают в колбе соляной кислотой и бертолетовой солью. При разрушении органических веществ отфильтровывают нерастворимый остаток, а фильтрат исследуют на мышьяк по общему ходу анализа.

### *Открытие мышьяка при профессиональных отравлениях*

Здесь приходится иметь дело с открытием мышьяка в волосах и моче, в воздухе рабочих помещений в виде пыли и главным образом в виде мышьяковистого водорода, образующегося при действии кислот, содержащих мышьяк, на металлы—цинк, железо и пр. (см. «Токсикологическое значение», стр. 138).

*Открытие в волосах.* Волосы разрушают серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 109), затем поступают по общему ходу анализа. Необходимо количественное определение, так как часто мышьяк в волосах находят и без отравлений.

*Открытие в моче.* Определенное количество мочи (лучше суточное) выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток разрушают серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 109), поступая далее по общему ходу анализа. При малых количествах остатка мочи возможно и сплавление с содой и селитрой (стр. 111).

### *Колориметрическое определение мышьяка в пыли мышьяковистого ангидрида в воздухе<sup>1,2</sup>*

*Принцип метода.* Окисление мышьяковистого ангидрида бромом до мышьяковой кислоты и определение последней по Дениже.

*Забор проб воздуха.* В два аллонжа (длина 17 см, диаметр 2 см) набивают вату, свободную от мышьяка, по 0,5 г в каждый, с таким расчетом, чтобы длина слоя ваты была равна 17 см. Входной конец первого и второго аллонжа смачивают 3 см<sup>3</sup> 10% раствором аммиака. Исследуемый на мышьяк воздух протягивают с помощью пылесоса со скоростью 10 л в минуту. Общий объем протянутого воздуха—300—400 л.

*Определение.* Вату с забранной пробой мышьяковистого ангидрида вынимают из аллонжа, помещают в стакан или фарфоровую чашку и отмывают 10% раствором аммиака. Сюда же сливают раствор аммиака, которым споласкивают аллонжи; затем вату переносят на воронку, промывают еще несколько раз 10% раствором

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой.

<sup>2</sup> Понятно, должно быть исключено нахождение мышьяка в виде AsH<sub>3</sub> (бумажки с HgCl<sub>2</sub>. Сероводород предварительно задерживается ацетатом свинца).



аммиака и тщательно отжимают (при помощи водоструйного насоса). Всю промывную жидкость выпаривают досуха на водяной бане для удаления аммиака.

Затем сухой остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, из них 5 см<sup>3</sup> отбираются в колориметрическую пробирку для определения фосфорной кислоты, чтобы исключить ее присутствие в воздухе (наличие в пыли фосфорнокислых солей), а к оставшимся 5 см<sup>3</sup> в чашке прибавляют бромную воду для окисления мышьяковистого ангидрида в мышьяковый. Бром удаляют выпариванием жидкости досуха в водяной бане.

К сухому остатку вновь прибавляют 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и раствор переливают в колориметрическую пробирку.

В то же время готовят стандартную шкалу из стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,01 мг  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) с интервалом в 0,1 см<sup>3</sup>—от 0,1 до 1 см<sup>3</sup>. (Навеска—0,1576 г на 1 л; полученный раствор разбавляется в 10 раз, что дает 0,01 мг в 1 см<sup>3</sup>.)

Объем жидкости во всех пробирках доливают до 5 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, затем в пробы и стандарты прибавляют по 2 капли молибденовой соли (стр. 99) и пробирки ставят на 10 минут в кипящую водяную баню.

По охлаждении пробы сравнивают по интенсивности синего окрашивания со стандартом.

Если одна часть пробы, не окисленная бромной водой, бесцветна, а другая, окисленная, дает синее окрашивание, то отсюда делают вывод о присутствии в воздухе мышьяка ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )<sup>1</sup>.

Если обе пробы дают одинаковой интенсивности окрашивание, вызванное присутствием фосфорной кислоты, то мышьяк отсутствует.

Наконец, если окисленная часть пробы дает более интенсивное окрашивание, чем неокисленная, то необходимо определение мышьяка, как при мышьяковистом водороде.

### Определение мышьяковистого водорода в воздухе

Открывают  $\text{AsH}_3$ , протягивая воздух через трубку с сухим тампоном из ваты (ацетат свинца) и бумажками с  $\text{HgCl}_2$  (п. 4, стр. 137).  
Определение—стр. 96 и 136<sup>2</sup>.

## СУРЬМА

### Реакции

1. Несколько капель солянокислого раствора, исследуемого на сурьму, помещают на крышечку от платинового тигля или в плати-

<sup>1</sup> Или сернистого мышьяка.

<sup>2</sup> Образование мышьяковистого водорода иногда наблюдается при действии воды на шлаки при обработке алюминия (наряду с  $\text{SbH}_3$ ), отличием от которого является окисление мышьяковистого водорода в мышьяковую кислоту и определение последней по Дениже. Мышьяковистый водород образуется из арсенидов металлов, как Cu, Sn и др. [Ind. Med., 13, 308 (1941)].



новую чашку вкладывают в нее кусочек цинка; получается черное пятно<sup>1,2</sup>.

Пятно не исчезает (не растворяется) в соляной кислоте *по удалении* цинка (*отличие от олова*, растворяющегося от HCl).

Для проверки жидкость сливают и пятно смачивают концентрированной соляной кислотой<sup>3</sup>; при наличии сурьмы растворения не наблюдается.

2. Опыт повторяют, взяв *вместо цинка олово*<sup>4</sup>, появляется также черное пятно (отличие от олова).

3. К нескольким каплям раствора, разбавленного в два-три раза водой, прибавляют *сероводородной воды*, получается *оранжевый осадок*, растворимый в концентрированной соляной кислоте.

Нейтрализовав кислоту, осадок можно растворить в многосернистом аммонии.

При наличии в объекте исследования меди заметное количество ее окажется в растворе вместе с сурьмой (и оловом). В этом случае на платине при действии цинка появится *красное или краснобурое* пятно металлической меди. Пятно медленно растворяется в соляной кислоте (вследствие окисления) и быстро—в азотной кислоте. Полученный раствор дает с аммиаком синее окрашивание, а с железисто-синеродистым калием—красное окрашивание и осадок.

### Количественное определение

Весовое определение при большом количестве сурьмы производится в виде  $Sb_2O_3$ . Полученный при сплавлении с содой и селитрой *прот*-сурьянокислый натрий (стр. 129) кипятят с разведенной азотной кислотой, отфильтровывают осадок и промывают его до уничтожения реакции на азотную кислоту (с дифениламином и концентрированной  $H_2SO_4$ ).

Фильтр<sup>5</sup> вместе с осадком смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают и осторожно прокалывают до постоянного веса, поместив фарфоровый тигель при помощи асбестового кольца в другой, больший, тигель.

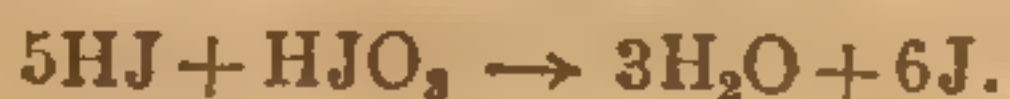
<sup>1</sup> Чувствительность по Фрезениусу—0,05 мг.

<sup>2</sup> В. Конне (Chem.-Analyst., V, 24, № 4; Chem. Zbl., II, 1808, 1932) для выделения металлической сурьмы рекомендует вместо платины пользоваться металлической медью.

<sup>3</sup> Проверяют, не содержит ли соляная кислота свободного хлора. Для этого к ней прибавляют раствора иодистого калия и крахмального клейстера. При наличии свободного хлора получается синее окрашивание:



Необходимо проверить, не содержит ли KJ иодноватой соли  $KJO_3$ :



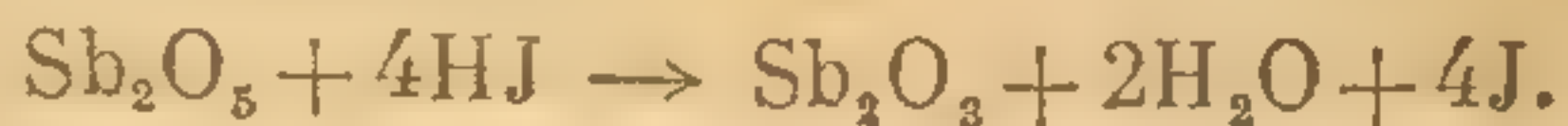
Для этого раствор иодистого калия смешивают с крахмальным клейстером и подкисляют разведенной серной кислотой. Соли окиси железа также вызывают выделение иода.

<sup>4</sup> Олово проверяют, не содержит ли оно свинца.

<sup>5</sup> Понятно, беззольный, для количественного анализа.



Объемное определение для малых количеств сурьмы основано на выделении сурьмяной кислотой из подистоводородной кислоты иода и отгонке последнего<sup>1</sup>:



В небольшую колбочку (объемом около 4 см<sup>3</sup>) с пришлифованной трубкой для отвода газа (прибор Бунзена)<sup>2</sup>, конец которой вытянут в капилляр, помещают навеску полученного в ходе отделения пиро-сурьмянокислого натрия, 10% раствор иодистого калия и концентрированную соляную кислоту. Газоотводную трубочку вставляют в реторту с раствором иодистого калия. Затем колбочку нагревают небольшим пламенем до кипения, отгоняя две трети содержимого колбочки. Далее колбочку удаляют, газоотводную трубку ополаскивают над ретортой. Содержимое реторты переливают в эрленмейеровскую колбу с притертой пробкой, ополаскивают реторту и титруют иод  $\frac{n}{10}$  или  $\frac{n}{100}$  раствором серноватистокислого натрия<sup>3,4</sup>.

При малых количествах возможно также нефелометрическое определение сурьмы: к испытываемому раствору и стандартным растворам, приготовленным из перекристаллизованной соли ( $\text{SbO} \cdot \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ —*Stibio-kaliotartaricum*), по подкислении прибавляют равные объемы свеженасыщенной сероводородной воды и нефелометрируют (из практики химической лаборатории Института им. Обуха).

### Токсикологическое значение

Двойная виннокаменноокислая соль сурьмы и калия [ $(\text{SbO})\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ], а также щавелевоокислая и молочнокислая соль применяются в текстильной промышленности. В связи с этим нужно считаться с возможностью умышленных отравлений; чаще наблюдалось отравление вследствие смешения с другими препаратами.

В прежние годы, вследствие широкого применения сурьмы, сравнительно часто наблюдались «медицинские» отравления. В настоящее время препараты сурьмы снова стали применяться в медицине (при сифилисе)<sup>5</sup>, что может повести к нахождению сурьмы в трупах.

Уксус при кипячении извлекает сурьму из некоторых сортов эмали.

Пятисернистая сурьма служит для окраски в красный цвет каучуковых товаров, а трехсернистая входит в состав шведских спичек.

<sup>1</sup> A. Weller, *Liebig's Annalen*, 213, 264.

<sup>2</sup> Тредвел, Количественный анализ.

<sup>3</sup> Иодометрическое определение пятивалентной сурьмы без отгонки иода аналогично определению мышьяковой кислоты (см. *Zschr. f. anal. Chem.*, Bd. 81, S. 96).

<sup>4</sup> Иногда пользуются колориметрическим определением сурьмы при действии иодистого калия и серной кислоты (образование комплексного иодного соединения сурьмы); чувствительность—0,005 мг. Сравнение со стандартами в одинаковых условиях спустя полчаса [*L. Fauchon, Journ. Pharm. et Chim.*, 8(25), (129), p. 537; *Chem. Zbl.*, I, 1836, 1938].

<sup>5</sup> Органические препараты сурьмы—*Hans Schmidt, Liebig's Annalen*, 421, 174, 1920.



Оба эти факта могут обуславливать нахождение сурьмы при различных исследованиях.

Применение препаратов сурьмы в красильном деле часто обуславливает нахождение сурьмы в сточных водах и при спуске их в общих водоемах.

Применение сурьмы при изготовлении типографского шрифта при недостаточной работе охраны труда вызывает профессиональные отравления<sup>1</sup> (наряду со свинцовыми). Аналогично мышьяковистому водороду сурьмянистый водород может вызвать профессиональные отравления.

### Частные случаи открытия сурьмы в пищевых продуктах, красках, тканях, воде и пр.

Разрушение органических веществ производится так же, как при исследовании мышьяка, затем ведется исследование на сурьму, как выше описано.

Для открытия сурьмы на тканях (протрава) в *растворимой форме*<sup>2</sup> 20—30 г ткани обрабатывают 3—4 часа водой при 70—80° (водяная баня). Вытяжку подкисляют соляной кислотой и насыщают сероводородом, поступая далее с осадком по общему ходу анализа.

Далее рекомендуется делать вытяжку из ткани при помощи *очень разведенной уксусной кислоты*<sup>3</sup> при 30—35°.

Исследование эмали посуды на сурьму проводится так же, как исследование на свинец.

Открытие сурьмы в воде производится, как при исследовании на мышьяк.

### Открытие сурьмы при профессиональных отравлениях

Объектами исследования могут быть моча, пыль и воздух!

1. *Открытие в моче.* Мочу выпаривают и с осадком поступают так же, как при исследовании на мышьяк. Жидкость по разрушении органических веществ исследуют по общему ходу анализа.

2. *Открытие сурьмы в пыли* аналогично открытию мышьяка.

3. *Открытие сурьмянистого водорода в воздухе* ( $\text{SbH}_3$ ). 100—200 л воздуха просасывают через промывные склянки с бромной водой (см. «Мышьяк»). Промывную воду выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане и в остатке открывают качественно и определяют количественно сурьму (по общему ходу анализа)<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 186, 1923. J. Rabousek, Gewerbliche Vergiftungen, 192, 1911.

<sup>2</sup> При тщательной обработке тканей сурьма переходит в нерастворимое, а потому и недовитое соединение, но иногда часть сурьмы остается в виде растворимой соли, что может вызвать заболевание кожи (экзема).

<sup>3</sup> Нужно принять во внимание, что пот может содержать небольшое количество кислот.

<sup>4</sup> Необходимо убедиться, что сурьма находится в виде  $\text{SbH}_3$  при помощи бумажки с  $\text{AgNO}_3$  (ср. стр. 145, открытие  $\text{AsH}_3$ ).

П  
до 1  
от А

1.  
на ол  
нову  
налет  
и сн

Пр  
Ж

с несл  
белый

2.

бледн  
ной к

Жи

от сер

По

аммон

Кол

каленн

Для

четыре

ческого

Зато

и титр

клейсте

Титр  
дрида.

1  $\text{SnS}$

2  $\text{SnS}$

3 См.

4 Об э

tenrith, Q



При пропускании воздуха с  $\text{SbH}_3$  через трубку, нагреваемую до  $150-210^\circ$  (керосин), выделяется металлическая сурьма (отличие от  $\text{AsH}_3$ ).

## ОЛОВО

### Реакции

1. Несколько капель солянокислого раствора, исследуемого на олово, помещают на крышечку от платинового тигля или в платиновую чашечку, кладут в жидкость кусочек цинка; появляется *серый налет*. Налет исчезает (растворяется), если кусочек цинка удалить, и снова появляется в его присутствии (отличие от сурьмы).

При замене цинка металлическим оловом пятна не получается. Жидкость по растворении налета смешивают на часовом стеклышке с несколькими каплями раствора (1 : 20) сулемы ( $\text{HgCl}_2$ ): появляется *белый, сереющий осадок*.

2. На испытуемую жидкость действуют сероводородом: получается бледножелтый осадок  $\text{SnS}_2$ , растворимый в *концентрированной соляной кислоте* и по нейтрализации аммиаком в сернистом аммонии<sup>1</sup>.

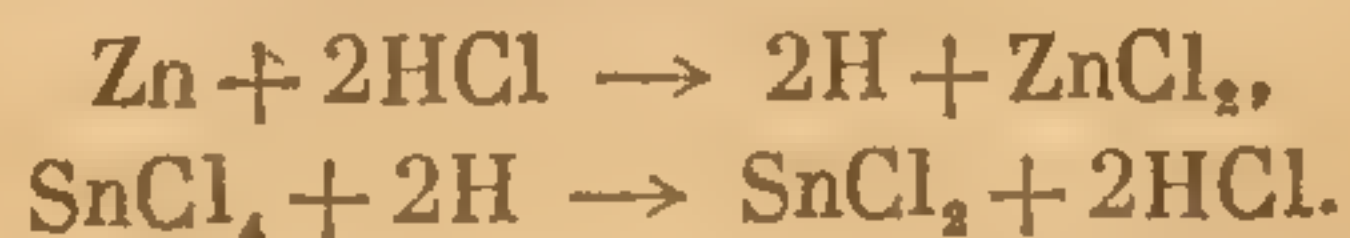
Жидкость по растворении налета металлического олова дает от сероводорода серобурый осадок односернистого олова  $\text{SnS}$ .

По нейтрализации аммиаком осадок растворяется в *многосернистом аммонии*<sup>2</sup>.

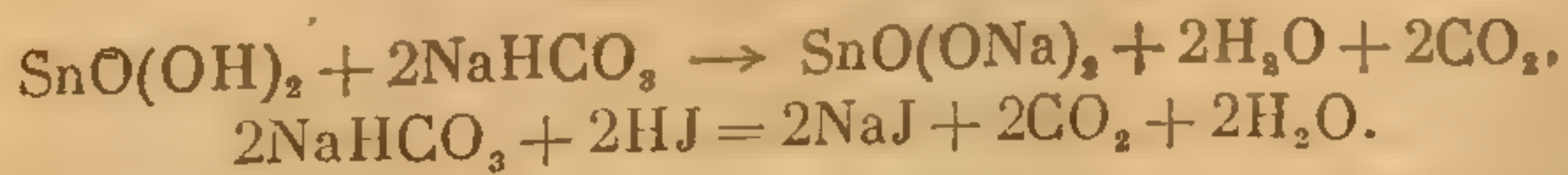
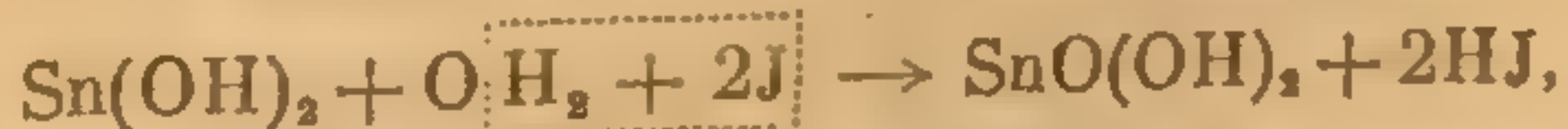
### Количественное определение

Количественное определение производится взвешиванием прокаленного оловянного ангидрида ( $\text{SnO}_2$ )<sup>3,4</sup>.

Для *объемного* определения, получающегося по ходу анализа, четырехвалентное олово восстанавливают при помощи металлического цинка в двухвалентное олово:



Затем прибавляют избыток двууглекислого натрия и титруют  $\frac{n}{10}$  или  $\frac{n}{100}$  раствором иода (индикатор—крахмальный клейстер).



Титрование целесообразно производить в токе угольного ангидрида.

<sup>1</sup>  $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ .

<sup>2</sup>  $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightarrow \text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ .

<sup>3</sup> См. *Тредвел*, Количественный анализ.

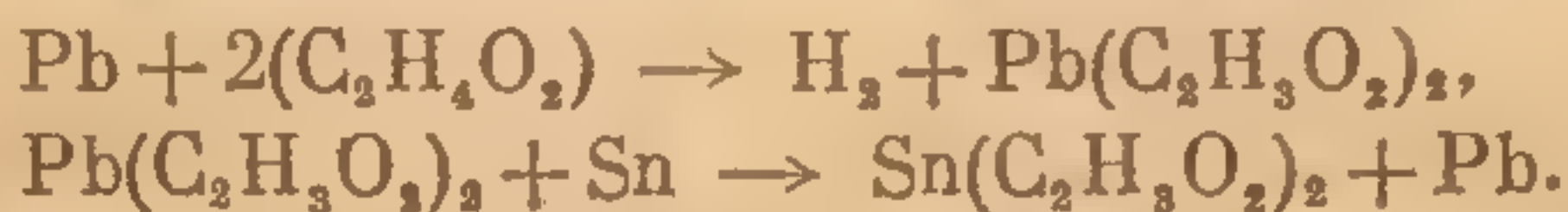
<sup>4</sup> Об электролизе по Классену см. *Тредвел*, Количественный анализ. W. Autenrith, Quantitative chemische Analyse, 4 Aufl., 267, 1925.



## Токсикологическое значение

Умышленных отравлений солями олова не наблюдалось, хотя при техническом применении их (при крашении) такие отравления возможны<sup>1</sup>.

Большое значение имеет нахождение олова в консервах вследствие хранения в металлических, луженых оловом коробках. Чистое олово, содержащее не более 1% свинца, не переходит в раствор, но при более высоком содержании свинца происходит растворение. Сначала растворяется свинец, переходя в раствор. Например:



При потреблении консервов, содержащих даже малые<sup>2</sup> количества олова, наблюдались хронические отравления<sup>3</sup>.

Понятно, что при этих отравлениях принимает участие и свинец.

При приготовлении *пикулей* к ним иногда прибавляли оловянную соль ( $\text{SnCl}_2$ ) для придания продукту желаемого аромата (следствие восстановления), как мне пришлось обнаружить<sup>4</sup>.

Известные за границей кондитерские краски «Бретон», представляющие *лаки* растительных<sup>5</sup> красок, иногда содержат оловянную кислоту.

Бывают случаи, когда эмаль посуды легко отдает входящее в ее состав олово.

### Открытие олова в консервах и красках

Разрушение удобно производить серной кислотой и азотно-кислым аммонием (см. стр. 109)<sup>6</sup>, что дает и отделение свинца от олова.

<sup>1</sup> Иоллес (*Iolles*, Münch. med. Wschr., 372, 1891) приводит случаи, когда ношение шелковых чулок, содержащих в качестве аппретуры (утяжеляющего вещества) соль олова, вызвало тяжелые отравления.

<sup>2</sup> Иногда количество олова в консервах бывает и значительно. Так, Зергер и Кирхгоф (*H. Serger* и *H. Kirchhof*, Konserven Industrie, 13, 290) нашли в консервах томатов от 0,460 до 0,688 г на 1 кг.

<sup>3</sup> *Lehmann*, Arch. Hyg., 45, 88, 1902. *Th. Günter*, Zschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmitteln, 2, 915, 1899.

<sup>4</sup> При исследовании пикулей, хранившихся в стеклянных банках, мной неоднократно находилось олово. Однажды по рекомендации одного химика ко мне обратился за советом пожилой человек типа мелкого производственника, сколько можно добавлять в пикули оловянной соли ( $\text{SnCl}_2$ ), чтобы не вызвать отравления. Он всю жизнь готовил пикули с оловянной солью, но теперь стал «опасаться». Он был убежден в необходимости добавления оловянной соли для придания продукту своеобразного запаха и был недоволен моими уверениями, что добавлять соль олова совсем нельзя и следует искать другое средство, например, испытать чистое металлическое железо.

<sup>5</sup> Краску из раствора осаждают гидроокисью алюминия, олова и т. д., причем растительные краски переходят в нерастворимое состояние. Для кондитерских красок необходимым условием является их нерастворимость.

<sup>6</sup> *Wirthle* (Chem. Zeitung, 24, 273) указывает, что разрушение соляной кислотой и бертолетовой солью не всегда ведет к цели, особенно при исследовании мяса.



## ОБРАБОТКА ОСАДКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ (С) ПОСЛЕ АММНАЧНО-СЕРНИСТОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ. ОТКРЫТИЕ РТУТИ, ВИСМУТА, МЕДИ И КАДМИЯ

Черный или серый<sup>1</sup> остаток смывают с фильтра (для этого фильтр прокалывают и направляют на остаток струю воды из промывной склянки) в фарфоровую чашку<sup>2</sup>. Воду удаляют выпариванием на водяной бане и остаток обрабатывают азотной кислотой, смешанной пополам с водой<sup>3</sup>, при нагревании. Нерастворимый остаток, состоящий из сернистой ртути или из неуспевшей окислиться серы, отфильтровывают<sup>4</sup> и обрабатывают в фарфоровой чашечке при нагревании на водяной бане *возможно малым* количеством концентрированной соляной кислоты с добавлением нескольких кристаллов хлорноватокислого калия, выпаривают досуха на нагретой до 40—50° водяной бане<sup>5</sup>. Остаток растворяют в возможно малом количестве горячей дистиллированной воды и исследуют на ртуть (см. стр. 152).

При разрушении объекта серной кислотой каплю фильтрата от нерастворимого остатка сернистой ртути (или серы) смешивают на часовом стеклышке с каплей разведенной соляной кислоты: осадок укажет на присутствие серебра. В этом случае весь фильтрат осаждают разведенной соляной кислотой, отфильтровывают хлористое серебро и с ним поступают, как было указано при описании обработки осадка от разрушения соляной кислотой и бертолетовой солью (стр. 105).

При разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью каплю фильтрата пробуют на часовом стеклышке разведенной серной кислотой: при образовании белого осадка сернокислого свинца<sup>6</sup> весь фильтрат осаждают разведенной серной кислотой, отфильтровывают сернокислый свинец, поступая далее так, как описано на стр. 105.

Фильтрат по осаждении серебра, свинца, а при отсутствии их—первоначальный азотнокислый раствор—выпаривают на водяной

<sup>1</sup> Серый цвет обусловлен избытком серы; при наличии на фильтре остатка в виде черных точек, что может быть при наличии малых количеств ртути (например, 1—2 мг), требуется особая осторожность—«микрохимическая» работа (Эмх, Микрохимический анализ).

<sup>2</sup> При невозможности смыть остаток его обрабатывают прямо на фильтре азотной кислотой, смешанной пополам с водой. Затем фильтр со следами остатка измельчают и разрушают нагреванием с малым количеством соляной кислоты и несколькими кристаллами бертолетовой соли. Операции производят в колбочке с трубкой, как при первом разрушении. Продуванием воздуха удаляют хлор, и жидкость исследуют на ртуть (стр. 152).

<sup>3</sup> Азотная кислота не должна содержать свободного хлора и окислов азота. Для испытания азотную кислоту разводят водой и смешивают с раствором иодистого калия и крахмальным клейстером. Жидкость не должна окрашиваться в синий цвет. Иодистый калий с крахмальным клейстером не должен сам давать посинения при подкислении (иодноватая кислота).

<sup>4</sup> Фильтрат может содержать висмут, медь, кадмий.

<sup>5</sup> Слабое нагревание предохраняет хлорную ртуть от улетучивания с водяным паром.

<sup>6</sup> Это возможно при недостатке серной кислоты для полного осаждения свинца.



бане досуха до полного удаления кислоты, остаток обрабатывают водой: появление муты или осадка возможно при наличии *висмута*.

Жидкость обрабатывают водным аммиаком, отфильтровывают осадок, промывают его, растворяют при помощи возможно малого количества соляной кислоты и раствор испытывают на висмут (стр. 159).

Фильтрат при осаждении водным аммиаком имеет при наличии *меди* синий цвет.

Окраску наблюдают, поместив раствор в белый фарфоровый тигель или чашечку<sup>1</sup>.

Далее с раствором проделывают дальнейшие реакции на медь (стр. 160).

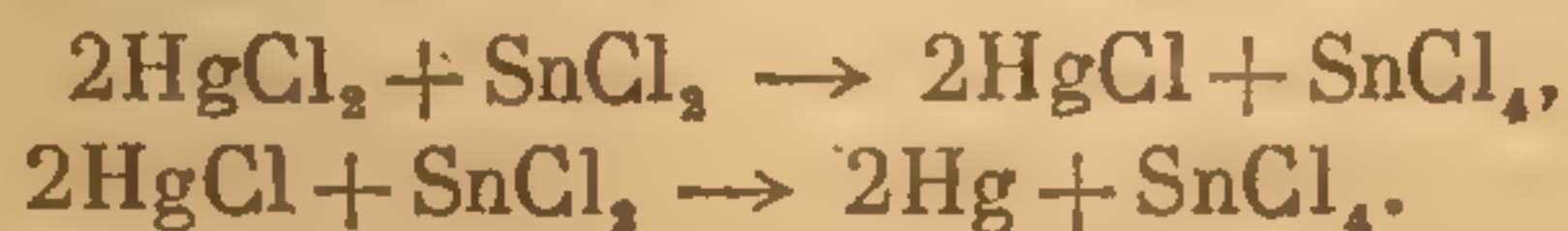
Для испытания на кадмий<sup>2</sup> к части раствора прибавляют избыток цианистого калия, переводящего медь в комплексное соединение<sup>3</sup>, и насыщают сероводородом: при наличии кадмия образуется желтый осадок  $\text{CdS}$ .

## РТУТЬ

### Реакции

1. Каплю раствора наносят на медную (латунную) пластинку, свежеччищенную от окислов: получается серое пятно, которое при растирании кусочком фильтровальной бумаги становится *серебристо-блестящим* (образование амальгамы).

2. Каплю раствора смешивают с несколькими каплями свежеприготовленного раствора двуххлористого олова<sup>4</sup>; получается белый осадок ( $\text{HgCl}$ ), сереющий от выделения металлической ртути:



3. В исследуемый раствор<sup>5</sup> помещают одну, две или несколько медных (латунных) спиралей, приготовленных из возможно более тонкой проволоки<sup>6</sup>. Спустя сутки спирали вынимают, промывают сначала дистиллированной водой, затем спиртом и, наконец, эфиром. По испарении эфира<sup>7</sup> спираль помещают в запаянную с одного конца узенькую трубочку (например, 16—18 см длины), диаметр которой

<sup>1</sup> Если раствор бесцветен, его сгущают до малого объема, например, 0,5—1 см<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Кадмий встречается у нас редко.

<sup>3</sup>  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2 + 2\text{KNO}_3 + 4\text{NH}_3$ .

$2\text{Cu}(\text{CN})_2 \rightarrow 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$ .

$\text{CuCN} + 3\text{KCN} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ .

Из этого комплексного соединения сероводород не выделяет  $\text{CuS}$ .

<sup>4</sup> Для удаления образующейся при растворении хлорокиси олова  $[\text{SnCl}(\text{OH})]$  добавляется соляная кислота.

<sup>5</sup> Раствор помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и часто взбалтывают.

<sup>6</sup> Проволока предварительно хорошо очищается от окислов при помощи наждачной бумаги.

<sup>7</sup> Эфир испаряют, положив спирали на фильтровальную бумагу.



немного превышает диаметр спирали, так что спираль свободно вынимается из трубочки. В трубочку ранее помещают небольшой кристаллик иода и на месте спирали трубочку осторожно нагревают и накаливают при помощи микрогорелки, вращая трубочку. Выше спирали трубочку обертывают узкой полоской фильтровальной бумаги, слегка смоченной водой (для охлаждения возгоняющейся иодной ртути) (рис. 14). При этом в охлажденной части трубочки получается красное или желтое кольцо иодной ртути. Затем осторожно вынимают первую спираль, повторяют операцию со второй спиралью, с третьей и т. д. При получении желтого кольца на него действуют парами иода, вынув спираль и осторожно нагревая кристаллик иода на дне пробирки (не допуская быстрого возгона всего иода).

Полученное красное кольцо иодной ртути дает возможность судить о количестве ртути и тем подготовить выбор метода для количественного определения.

Под микроскопом наблюдаются характерные кристаллики красной иодной ртути в виде ромбических пластинок и октаэдров<sup>1</sup>.

По окончании реакции вынимают остатки кристаллика иода, если они сохранились, и трубку осторожно запаивают (*corpus delicti* — хранить в темном месте).

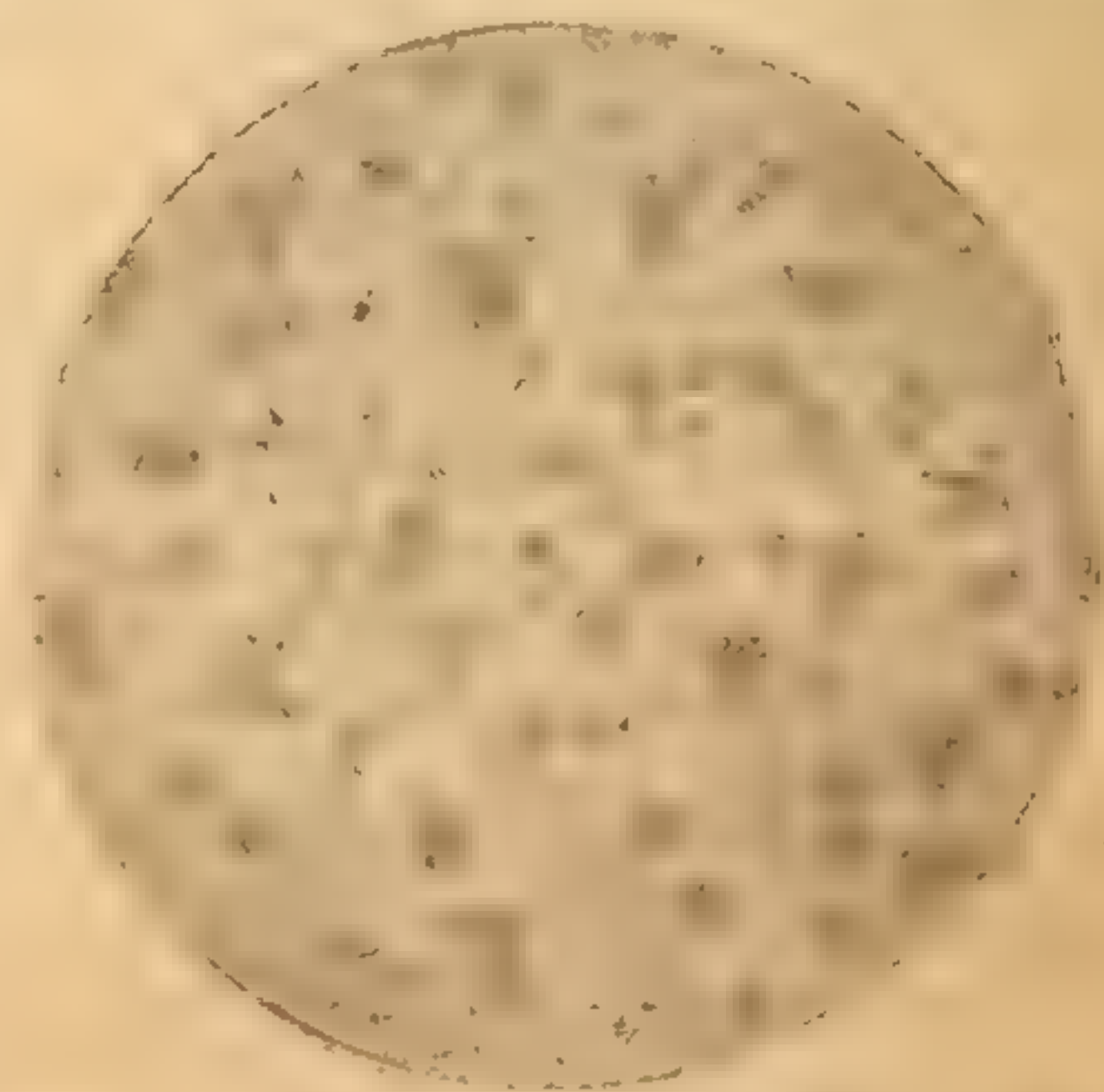


Рис. 14. Кристаллы иодной ртути под микроскопом.

#### Осаждение ртути медью (латунью) непосредственно из жидкости после разрушения органических веществ

При отравлениях ртутью (см. ниже) смерть иногда наступает довольно быстро, что дает возможность открыть более или менее значительные количества ртути, осаждаемые по общему методу — сероводородом. Но часто острое отравление протекает очень медленно: смерть наступает через одну-две недели. В этих случаях в трупе могут остаться количества ртути, уже не осаждаемые сероводородом<sup>2</sup>.

Поэтому, когда обстоятельства дела, протокол вскрытия и т. д. дадут соответствующие указания на возможность присутствия ртути, а по общему ходу анализа ртуть не открывается, приступают к осаждению медью (латунью)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Сравнивают с готовым препаратом, полученным по вышеописанному из раствора хлорной ртути.

<sup>2</sup> Это часто приводило к тому, что ртуть оставалась неоткрытой (случай на перекспертизе в Государственном институте судебной медицины Наркомздрава СССР).

<sup>3</sup> По общему методу исследования ртуть иногда не открывается при заведомом отравлении ею.



Жидкость после разрушения и тщательного удаления хлора (при разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью) и окислов азота (при разрушении по Степанову) (стр. 109) помещают в банку с притертой пробкой с несколькими медными (латунными) спиралями. Спустя сутки наблюдают, произошло ли полное осаждение ртути. Для этого в жидкость помещают новую спираль и спустя несколько часов смотрят, не образовался ли на ней хотя бы слабый серый налет. Если налет образовался, добавляют новые спирали и оставляют их до полного осаждения. Когда вновь прибавленные спирали не будут изменяться, тогда все спирали вынимают, последовательно промывают их водой, спиртом и эфиром. По испарении эфира налет с них возгоняют с подом в узкой трубочке, помещая в нее спирали одну за другой, переводя металлическую ртуть в подную ртуть, как выше описано (стр. 152).

### Испыгание на присутствие хлорной ртути (сулемы — $\text{HgCl}_2$ ) при больших количествах найденной ртути<sup>1</sup>

Исследуемый объект, например, содержимое желудка, извлекают, взбалтывая с эфиром. Эфирную вытяжку фильтруют и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в нескольких каплях воды и с раствором производят реакции на ртуть и ионы хлора. *Содержание ртути, превышающее ее следы, может быть при наличии сулемы.*

В эфирное извлечение переходят также иодистая и цианистая ртуть. Первая из них нерастворима в воде. При действии на раствор цианистой ртути порошка металлического алюминия выделяется *синильная кислота* ( $\text{HCN}$ )<sup>2</sup>.

Далее при действии на раствор цианистой ртути *сернистого аммония* получается черный осадок сернистой ртути, а раствор будет содержать роданистый аммоний ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ). Ион роданистой кислоты открывается действием на фильтрат, подкисленный соляной кислотой, раствором хлорного железа.

В начале девятисотых годов ко мне на исследование поступили внутренности умершей на четырнадцатый день после первых признаков отравления. Молодая девушка в день своей свадьбы проявила признаки отравления ртутью. Это было подтверждено лечившими ее врачами и в ближайшие дни. Спустя 10 дней приглашенный к больной известный московский терапевт уже не мог констатировать исходной причины заболевания. На четырнадцатый день больная умирает. Осаждение сероводородом жидкости по разрушении доставленных внутренностей не дало и следов сернистой ртути и побудило меня применить нижеописанное осаждение ртути медью (латунью). Как в описанном случае, так и в последующих это повело к цели: открытию частей миллиграмма ртути. Понятно, что этим путем открываются и те количества ртути, которые могут быть введены в качестве лекарства. Это лишний раз подтверждает, что химик из найденных им данных не может решить вопроса о наличии в данном случае «яда» (см. стр. 9), предоставляя решение этого вопроса судебным врачам и суду.

<sup>1</sup> Такое исследование возможно в свежих случаях отравления сулемой, когда большая часть ртути не только не выведена из организма, но и не сполна вступила в соединение с белковыми телами. Исследование возможно с содержимым желудка при открытии значительного количества ртути и важно в случае удачи для отличия сулемы ( $\text{HgCl}_2$ ) от менее ядовитой каломели, однохлористой ртути ( $\text{HgCl}$ ).

<sup>2</sup> Busch, Bull. Chim. farm., 64, 1896.



Заключение о переходе в эфирное извлечение сулемы (и других растворимых в эфире солей ртути) нужно делать с большой осторожностью, так как возможно, что насыщенный водой эфир растворяет и следы пептонатов ртути.

### Количественное определение

При больших количествах ртути возможно весовое определение.

Определенную часть раствора (содержащую, как видно по ходу анализа, хлорную ртуть) насыщают сероводородом. По отстаивании осадка его отфильтровывают, промывают, фильтр помещают в стаканчик, обливают водой и обрабатывают концентрированной соляной кислотой с добавлением брома (при слабом нагревании стакан покрывают часовым стеклом)<sup>1</sup>.

Далее раствор по разбавлению водой фильтруют, промывают стакан и фильтр и сполна удаляют бром током угольного ангидрида. Раствор снова насыщают сероводородом и фильтруют, собирая осадок на взвешенный фильтр<sup>2</sup> или, что лучше, в тигель Гуча; затем промывают холодной водой и спиртом. Осадок для удаления серы обрабатывают сернистым углеродом<sup>3</sup>. Далее  $CS_2$  удаляют, промывая остаток алкоголем и эфиром, и по испарении эфира сушат фильтр с осадком (или тигель Гуча) при  $100^\circ$  до постоянного веса.

При малых количествах ртути из определенного количества раствора при определенных условиях получают кольцо иодной ртути. Затем готовят эталоны—кольца иодной ртути из 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05 и т. д. миллиграмма при точно тех же условиях, как из испытуемого раствора, и сравнивают<sup>4</sup>.

О количественном определении частей миллиграмма ртути см. определение ртути в воздухе по методу Н. Г. Полежаева<sup>5</sup>, стр. 157.

### Токсикологическое значение

Среди наиболее часто встречающихся ядов сулема ( $HgCl_2$ ) занимает одно из первых мест. Широкое применение для дезинфекции делает сулему довольно доступной. До начала XX столетия у нас, особенно в деревне, при отравлениях ртутью фигурировала азотнокислая ртуть. Раствор металлической ртути в азотной кислоте, разведенный водкой [смесь азотнокислой закиси и окиси ртути с гремучей ртутью ( $C : NOHg$ )<sub>n</sub>], часто служил у знахарей для лечения сифилиса. Лечение часто оканчивалось отравлением<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Отделение от серы.

<sup>2</sup> Сушится при  $100^\circ$  до постоянного веса.

<sup>3</sup> Тредвел, Количественный анализ.

<sup>4</sup> Ввиду того что интенсивность окраски кольца иодной ртути меняется при хранении, с эталонов при помощи красной краски делают копии, которыми затем и пользуются.

<sup>5</sup> Н. Г. Полежаев, Методика определения паров ртути в воздухе, Гигиена и безопасность труда, № 5—6, 1934. Метод Н. Г. Полежаева вошел в повседневные исследования лабораторий по промышленно-санитарной химии.

<sup>6</sup> Об этом свидетельствуют многочисленные дела, проходившие через Московское врачебное управление (1901—1917).



Через знахарей препарат поступал в руки убийц и самоубийц. С развитием дезинфекции сулема все более и более начинает распространяться как орудие самоубийства и убийства; сравнительно часто она служит причиной нечаянных отравлений<sup>1,2</sup>.

Большую роль играют отравления мелко раздробленной металлической ртутью (особенно при употреблении в больших количествах<sup>3</sup> так называемой серой ртутной мази—*Unguentum hydragiri cinereum*) и ртутными парами<sup>4</sup>, которые особенно ядовиты<sup>5</sup> и могут обусловить профессиональные отравления. Приготовление термометров, барометров, применение ртутных насосов при изготовлении лампочек накаливания и рентгеновских трубок и пр. часто влекут за собой поступление паров ртути в воздух рабочих помещений<sup>6</sup>.

### Частные случаи открытия ртути. Открытие ртути при профессиональных отравлениях

Наиболее часто приходится иметь дело с открытием ртути в моче<sup>7</sup> подвергающихся отравлению лиц и открытием паров ртути в воздухе рабочих помещений.

**Открытие в моче<sup>8</sup>.** К определенному количеству<sup>9</sup> нефилльтрованной<sup>10</sup> мочи прибавляют 2—5 см<sup>3</sup> свежего куриного белка и 0,5—1 г хлористого натрия. Жидкость размешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане, пока белок не свернется в виде легко осаждающихся хлопьев. При щелочной и нейтральной реакции мочу осторожно подкисляют, прибавляя по каплям во время нагревания

<sup>1</sup> Часто эти отравления являются результатом небрежного хранения, что и повело к требованию подкраски раствором сулемы для дезинфекции.

<sup>2</sup> В начале девяностых годов мое внимание привлек неоднократно отбравшийся в деревнях у знахарок, а также у убийц и самоубийц *творог*, содержащий большое количество сулемы. Случай привел меня к возможности выяснить, что знахарки дают этот препарат в качестве косметического средства для удаления веснушек и пр. Косметические препараты, выпускаемые разными изобретателями, — «средства от загара и веснушек», «крем красоты» и т. д., также могут содержать ртуть, преимущественно  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ .

<sup>3</sup> Например, при втирании 10—15 г мази.

<sup>4</sup> Описывается случай смертельного отравления парами ртути при пролитии на нагретую плиту 2,4 г ртути.

<sup>5</sup> Например, из литературы: *Alfred Stock*, Zschr. f. angew. Chemie, 39, 464, 790. Полемика по этому вопросу—39, 786. *V. A. Turner*, Mercurial poisoning from small quantit. of mercurial vapor. Реферат в «Гигиене труда», № 1, 110, 1925.

<sup>6</sup> Л е м а н, Краткий учебник профессиональной гигиены, 195, 1923. *J. Rambousek*, Gew. vergift., 183, 235, 1911 (литература), 394. *Max Winkler*, Schweiz. med. Wschr. 32, 1923, Гигиена труда, 1925, и литература последних лет.

<sup>7</sup> Понятно, что открытие ртути в моче имеет место и при всякого рода отравлениях ртутью и особенно при длительных отравлениях, кончающихся смертью через одну-три недели, за время которых происходит ее выделение.

<sup>8</sup> Способ Стуковенкова, вошедший в руководство по анализу мочи. См. *Б. С. Гулевич*, Анализ мочи.

<sup>9</sup> Например, 500 см<sup>3</sup>, но надежнее взять, если можно, суточное количество.

<sup>10</sup> Моча, содержащая ртуть, обыкновенно содержит и белок, осаждающий ртуть. Фильтрование повлекло бы за собой удаление ртути.



очень разведенной уксусной кислоты до слабо кислой реакции<sup>1</sup>, что способствует образованию хорошо отделяющегося осадка<sup>2</sup>.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают, собирают с фильтра стеклянной палочкой, помещают в стакан или банку с притертой пробкой, приливают 25—30 см<sup>3</sup> соляной кислоты удельного веса 1,19, размещивают белок стеклянной палочкой и в смесь помещают несколько тонких спиралей из свежеччищенной при помощи наждачной бумаги латуниной проволоки. Смесь оставляют на сутки, по временам взбалтывая, спустя сутки спирали вынимают, промывают водой, спиртом и эфиром. По испарении эфира спирали помещают в узкую сухую пробирку и налет на спиралях возгоняют с иодом, как это описано при общем ходе открытия (стр. 152).

По другому способу ртуть осаждают медью и далее определяют по способу Н. Г. Полежаева (см. ниже «Определение паров ртути в воздухе»)<sup>3</sup>.

Следы ртути могут быть найдены в моче и частях трупа и без наличия отравления, например, при лечении ртутью, амальгамных зубных пломбах и у лиц, имеющих дело со ртутью (химики, физики, стеклодувы и пр.). В связи с этим нужно с большой осторожностью относиться к применению в токсикологическом анализе более чувствительных методов, как спектроскопическое исследование; все это делает необходимым количественное определение<sup>4</sup>.

#### Определение паров ртути в воздухе<sup>5</sup>

**Принцип метода.** Метод основан на получении ртутно-медно-иодистой соли, комплексного соединения формулы  $\text{CuI} \cdot \text{HgI}_2$ , вещества красного цвета. Данное вещество применялось в разных количествах к иодистой меди, соединению формулы  $\text{CuI}$ , веществу белого цвета и придает его густой взвеси окраску от желтовато-розовой до оранжево-красной.

#### Реактивы

1. Поглотительный раствор, приготовляемый следующим образом: 2,5 г очищенного возгонкой кристаллического иода и 30 г иодистого калия (KI) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят до 1 л.

2. Раствор двухлористой меди ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с содержанием 7 г этой соли в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды) [или раствор сернокислой меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) с содержанием 10 г данной соли в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды].

<sup>1</sup> Во избежание образования при избытке кислоты растворимого альбумината.

<sup>2</sup> Осадок белка сплошь адсорбирует соединения ртути из раствора.

<sup>3</sup> Определение ртути в моче см. Е. Перегуд и Е. Кузьминская, Гигиена труда, т. 14, стр. 71, 1936. В слюне—Лаб. практика, № 5, 36, 1937.

<sup>4</sup> Fühner (Klin. Wschr., 6, 1545) считает, что выделение десятых долей миллиграмма ртути с мочой указывает на хроническое отравление; указанный автор подчеркивает опасность зубных амальгамных пломб.

<sup>5</sup> Описание определения принадлежит Н. Г. Полежаеву



3. Приблизительно 2,5 г раствор сернистокислото натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , можно и безводного). Готовится из насыщенного на холоду раствора данной соли. Концентрация устанавливается иодометрически.

4. Раствор двууглекислого натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) с содержанием 8 г данной соли в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

5. Составной раствор, приготавливаемый следующим образом: в мерный цилиндр к одному объему раствора двухлористой (или сернокислотой) меди приливают два объема раствора сернистокислото натрия, перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения образующегося осадка, к прозрачному раствору приливают полтора объема раствора двууглекислого натрия и все снова тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Готовый составной раствор тотчас же переливают в бюретку, из которой им и пользуются при анализе. Составной раствор готовится непосредственно перед анализом.

6. Стандартный раствор с содержанием 0,01 мг металлической ртути в 1 см<sup>3</sup>. Для этого растворяют 0,1353 г сулемы в небольшом объеме поглотительного раствора и им же доводят объем раствора до 1 л. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг металлической ртути в 1 см<sup>3</sup>, разбавляют в 10 раз поглотительным раствором.

*Отбор пробы.* Поглощение паров ртути из воздуха производится в два последовательно соединенных поглотительных прибора: первый—с 10 см<sup>3</sup>, второй—с 10 см<sup>3</sup> поглотительного раствора<sup>1</sup>. Скорость пропускания—5 л в минуту (пылесос); всего пропускают от 300 до 600 л.

*Определение.* Приготовление шкалы и анализ пробы производится одновременно.

*Приготовление шкалы.* Берут 8 калориметрических пробирок и, начиная со второй, вносят 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора, содержащего 0,01 мг ртути металлической в 1 см<sup>3</sup>. Затем доводят объемы во всех пробирках до 4 см<sup>3</sup> поглотительным раствором. В первую, так называемую «холостую» стандартную пробирку вливают 4 см<sup>3</sup> одного поглотительного раствора. После этого в каждую пробирку поочередно и одновременно с пробами вливают по 3 см<sup>3</sup> составного раствора, тотчас же взбалтывая. Полученная при этом шкала отвечает следующему содержанию металлической ртути в миллиграммах: 0,0005, 0,001, 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 и 0,01. Шкалой пользуются через 10 минут после ее приготовления.

*Анализ пробы.* Берут две калориметрические пробирки. В одну вливают 4 см<sup>3</sup> жидкости первого поглотительного прибора, в другую—4 см<sup>3</sup> жидкости второго поглотительного прибора. Затем в каждую пробирку поочередно и одновременно со шкалой вливают по 3 см<sup>3</sup> составного раствора, тотчас же тщательно их взбалтывая. Пробу и шкалу сравнивают через 10 минут по их приготовлению.

<sup>1</sup> При высокой температуре (выше 20°) необходимо охлаждение поглотителей.

Перед  
взвеш  
ки с  
Рас

первог  
объем  
погло  
вают.  
получе  
содерж  
Чун  
риметр

1.   
кими  
ного д  
восста  
двухло  
без на

2.   
чается  
кадмия  
(отлич

3.   
свинца)

4.   
С

5.   
раствор  
ного) о  
черный  
вольном  
микрос  
сталлам

Слаб  
осадок

<sup>1</sup> Бер  
ливается  
 $\text{Sn}(\text{OH})_2$

<sup>2</sup> Ср  
Wien, 1

<sup>3</sup> Реа  
ного цвет  
тиоацетам

<sup>4</sup> По  
висмута,  
нии боле



Перед сравнением для перевода частично осевшего осадка вновь взвешенное состояние необходимо тщательно встряхнуть как пробирки с пробами, так и пробирки шкалы.

**Расчет.** Найдя количество ртути в 4 см<sup>3</sup> испытуемой жидкости первого поглотительного прибора, перечисляют это количество на весь объем находившейся в нем жидкости, т. е. 40 см<sup>3</sup>. Если же во втором поглотительном приборе также найдена ртуть, результаты складывают. Сумму делят на количество литров протянутого воздуха и полученную величину умножают на 1 000. Таким образом, получают содержание ртути в миллиграммах в 1 м<sup>3</sup> воздуха.

Чувствительность метода—0,0005 металлической ртути в колориметрируемом объеме.

### ВИСМУТ

#### Реакции

1. Несколько капель испытуемого раствора смешивают с несколькими каплями подкисленной соляной кислотой свежеприготовленного двухлористого олова ( $\text{SnCl}_2$ ) и нагревают для исключения ртути, восстанавливаемой в кислом растворе. Затем прибавляют раствора двухлористого олова в избытке едкого натра<sup>1</sup>. При наличии висмута без нагревания получается *черное окрашивание*.

2. К раствору соли висмута прибавляют водного аммиака: получается белый осадок, нерастворимый в избытке реактива (отличие от кадмия) и нерастворимый в присутствии виннокаменной кислоты (отличие от сурьмы).

3. Серная кислота не дает осадка в растворе висмута (отличие от свинца).

4. Сероводород дает с солями висмута черный осадок.

5. Каплю солянокислого раствора висмута смешивают с каплей раствора подкислого калия: получается желтое, оранжевое (до красного) окрашивание. При отсутствии кислоты подкислый калий дает черный осадок— $\text{BiI}_3$ . Раствор  $\text{BiI}_3$  в подкислом калии при самопроизвольном испарении дает желтые или буро-красные кристаллы (под микроскопом—вытянутые призмы, которые нужно сравнить с кристаллами, полученными из соли висмута)<sup>2,3</sup>.

#### Количественное определение<sup>4</sup>

Слабокислый раствор насыщают сероводородом, отфильтровывают осадок и в тигель Гуча, промывают сероводородной водой, затем

<sup>1</sup> Берется готовый раствор, чтобы убедиться, что почернение не обусловливается закисью олова, что может быть при большом количестве щелочи:  $\text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup> Ср. *Adolf Mayerhofer*, *Microchemie der Arzneimitteln und Gifte*, Berlin u. Wien, 1923 (есть русский перевод).

<sup>3</sup> Реакция на ион висмута с тиацетамидом ( $\text{CH}_3\text{CS.NH}_2$ ): осадок ярнокрасного цвета. Капельный метод: бумажки пропитываются 4% спиртовым раствором тиацетамида. Реакция специфична (*Н. В. Вавилов*, Цветная реакция на ион висмута, Журнал прикладной химии, т. XI, № 2, стр. 356, 1938).

<sup>4</sup> Понятно, что количественное определение имеет значение при нахождении более или менее значительных количеств висмута.



алкоголем и свежерегнианным сернистым углеродом<sup>1</sup> до тех пор, пока по испарении сернистого углерода на часовом стеклышке не будет получаться остатка.

Далее промывают алкоголем, эфиром и по испарении эфира сушат при 100° и взвешивают.

### Токсикологическое значение

Несмотря на широкое применение основного азотнокислого висмута (*Bismuthum nitricum basicum*) как *лекарства* (что часто ведет к нахождению его при исследовании внутренних, рвотных извержений и т. д.), наблюдались, хотя и редко, случаи отравления висмутом<sup>2</sup>, особенно при введении в кровь комплексных препаратов<sup>3,4</sup>.

Вопрос о ядовитости препаратов висмута приобретает интерес в настоящее время вследствие применения препаратов висмута при лечении сифилиса<sup>5</sup>.

Углекислый висмут находит применение в косметике, вследствие чего судебному химику приходится с ним встречаться<sup>6,7</sup>.

### МЕДЬ

#### Реакции

1. Часть испытуемого раствора помещают в фарфоровый тигель<sup>8</sup> (или чашечку), прибавляют аммиака до ясного запаха и сравнивают полученную окраску с окраской равного количества испытуемого раствора (без аммиака), налитого в такой же тигель или чашечку; при наличии меди получается синяя или синеватая окраска комплексной соли.

2. Испытуемый раствор<sup>9</sup> слабо подкисляют уксусной кислотой и прибавляют по каплям разведенный (1 : 20) раствор желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ : в зависимости от концентрации появляется краснобурый осадок или красное окрашивание вследствие образования коллоидальной *железисто-синеродистой* меди— $Cu_2Fe(CN)_6$ .

<sup>1</sup> Ф. Тредвел, Количественный анализ, удаление серы.

<sup>2</sup> Были случаи, когда отравление висмутом в действительности обусловливалось сопровождающими его мышьяком, теллуrom, свинцом.

<sup>3</sup> Имеются в виду препараты, не разлагаемые водой, как, например, комплексная соль, полученная из лимоннокислого висмута и буры.

<sup>4</sup> См. *Autenrith*, *Die Aufundung der Gifte*, 5 Aufl., 255, 1923.

<sup>5</sup> Об открытии висмута как доказательстве лечения им сифилиса см. работу Иванникова (Бюлл. по вопросам судебной мед., № 1, 24, 1939). Автор применял спектроскопическое исследование.

Этот метод дает возможность открывать такие следы висмута, которые уже не могут иметь значения судебно-медицинского доказательства отравления, но указывают на лечение висмутом.

<sup>6</sup> Определение висмута в виде  $BiOJ$  см. *R. Stubinger*, *Zschr. anal. Chem.*, Bd. 72, S. 417. Колориметрическое определение висмута в виде  $KBiJ_4$  см. *Chem. Zeitung*, Bd. 33, S. 505.

<sup>7</sup> Токсикология висмута, *K. Fabre et A. Okas*, *Journ. pharm. Chem.*, v. 26, p. 433; *Chem. Abster.*, v. 32, p. 5907, 1938.

<sup>8</sup> Нужно, чтобы тигли имели *чисто белую* окраску, без синеватого оттенка.

<sup>9</sup> Обыкновенно жидкость от первой реакции.

3. В  
бумагой  
налетом  
4. Н  
красный

При  
промыва  
при по  
и выпар  
досуша  
окись м

Весом  
изведен  
вой чаш  
лическу

Для  
лишь об

Объем  
творав  
ного рас  
пробкой  
аммония  
твором с  
стер).

Родан  
меди (2)  
Колор  
рением ч  
меди (Cu  
в 10 см<sup>3</sup>  
кислоты,

<sup>1</sup> Об  
chemischen

<sup>2</sup> О в  
Chem., 72

<sup>3</sup> Иссл  
des Pays-l

По ав  
ние ее в

<sup>11</sup> Судебна



3. В испытуемый раствор опускают свежеччищенный наждачной бумагой железный гвоздь. Постепенно гвоздь покрывается красным налетом металлической меди.

4. На платиновой пластинке капля испытуемого раствора дает **красный налет** металлической меди.

### Количественное определение

При больших количествах медь осаждают сероводородом  $\text{CuS}$ , промывают сероводородной водой, остаток на фильтре растворяют при помощи азотной кислоты (разведенной двумя частями воды) и выпаривают на водяной бане во взвешенном фарфоровом тигле досуха. Остаток прокалывают до постоянного веса и взвешивают окись меди ( $\text{CuO}$ ).

Весовое определение при меньших количествах может быть произведено осаждением металлической меди во взвешенной платиновой чашке. Налет промывают, *высушивают* и взвешивают металлическую медь<sup>1</sup>.

Для малых количеств (приблизительно 1—10 мг) возможны лишь *объемное и колориметрическое* определения<sup>2</sup>.

*Объемное определение.* Определенный объем азотнокислого раствора выпаривают до с у х а, остаток растворяют в 25 см<sup>3</sup> нормального раствора серной кислоты, прибавляют (в колбочке с притертой пробкой) 0,2 г подистого калия и 10 см<sup>3</sup> 10% раствора роданистого аммония. Выделившийся под *тотчас же* титруют  $\frac{n}{10}$  или  $\frac{n}{100}$  раствором серноватистокислого натрия (индикатор—крахмальный клейстер).

### Ход реакции



Роданистый аммоний делает реакцию разложения подистой меди (2) полной, переводя  $\text{CuJ}$  в нерастворимую  $\text{CuCNS}$ <sup>3</sup>.

*Колориметрическое определение.* Приготавливают эталоны раствором чистой (несколько раз перекристаллизованной) сернокислой меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), содержащие части миллиграмма меди, например, в 10 см<sup>3</sup>, подкисляют разными количествами разведенной уксусной кислоты, прибавляют равное число капель разведенного раствора

<sup>1</sup> Об электролитическом осаждении меди см. J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl. 233, 1924, W. Aulenrith, Quantitative Analyse.

<sup>2</sup> О весовом определении меди в виде  $\text{CuCNS}$  см. Kolthoff, Zschr. anal. Chem., 72, 337.

<sup>3</sup> Исследование реакции  $\text{CuJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J}$  см. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, v. 45, p. 153.

По автору, нет полного осаждения  $\text{CuJ}$ . Поэтому и рекомендуется переведение ее в  $\text{CuCNS}$ .



железистосинеродистого калия  $[K_4Fe(CN)_6]$  и сравнивают с тем же количеством испытуемого раствора, к которому прибавлены те же количества уксусной кислоты и железистосинеродистого калия<sup>1</sup>.

### Токсикологическое значение

Исследование внутренностей при отравлении солями меди приходится производить не особенно часто<sup>2</sup>, но зато часто приходится исследовать рвотные извержения, остатки пищи и пр.

Приготовление пищи в плохо луженой посуде, оставление по охлаждению сваренного варенья в медном тазу влечет за собой отравления<sup>3,4</sup>.

Для придания зеленого цвета растительным консервам (зеленому горошку, корнишонам, огурцам и т. д.) часто овощи варят или сквашивают в присутствии медной монеты. Переходящая в раствор медь отчасти замещает магний в хлорофилле, образуя *филлоцианокислую медь* (по Чирху)<sup>5</sup>.

Продажный *клюквенный экстракт* (сгущенный сок) готовится в посеребренных медных котлах, но в случаях повреждения слоя серебра происходит переход в экстракт большего или меньшего количества меди.

В случаях профессиональных отравлений рабочих медь часто поступает в организм вместе с другими металлами — свинцом, цинком и т. д., вызывая комбинированные отравления<sup>6,7</sup>.

Широкое распространение меди в природе ведет к нахождению меди во многих растениях, например, в семенах бобовых растений<sup>8</sup>, в бычьей печени, а также во внутренностях людей, особенно пожилых, у которых почти всегда можно найти незначительное количество меди.

<sup>1</sup> Nessler u. M. Bart, Zschr. anal. Chemie, 22, 37, 1883. Ср. Winkler, Zschr. f. angew. Chemie, I, 38, 1913, u. 544, 1914.

<sup>2</sup> О смертельном отравлении 20 г сернокислой меди см. J. Belärs, Chem. Zbl., I, 1810, 1933.

<sup>3</sup> В отсутствии воздуха медь нерастворима в органических кислотах, что имеет место при варке варенья, когда пары воды не дают доступа воздуху. При охлаждении, а следовательно, доступе воздуха медь окисляется, и окислы растворяются в кислой (а также содержащей жир) жидкости.

<sup>4</sup> Медицинское отравление при введении в фистулу (у ребенка) 10% раствора сернокислой меди, см. Chem. Zbl., I, 122, 1938.

<sup>5</sup> Tschirch, Das Kupfer, Stuttgart, 1893.

<sup>6</sup> Леман (Arch. Hyg., 24, 23, 31; Münch. med. Wschr., 35, 36, 1891. Краткий учебник профессиональной гигиены, 200—201, 1923), отрицая возможность хронического отравления медью, берет под сомнение и случаи острого отравления медью при переходе ее в пищу. В противоречии с этим стоят случаи отравления клюквенным вареньем, содержащим медь, бывшие объектами моих исследований; так, в одном случае отравилась семья из четырех человек.

<sup>7</sup> О ядовитости растворов меди, распыленных в воздухе, см. W. Kröner, Zbl. Gewerbl., 18, 120.

<sup>8</sup> Леман (Arch. Hyg., 24, 1895) указывает, что часто стручковые плоды содержат 14 и более миллиграммов меди на 1 кг, а органы животных до 11,9 мг на 100 г вещества.

В ч  
что ря  
частью  
Все

ждения  
возмо  
медь ес  
леного  
ленно

Ср  
и угле  
медь (п  
уксусно  
Раст  
для вол  
раствор

Отк

При  
50—100  
При ме  
и разру

При  
ступают

При  
ма<sup>6</sup>, исс  
количес

Откр  
производ  
медь (стр  
Колич  
ных спос

ОБРА  
ОТ ОСА

Фильт  
нические

<sup>1</sup> Arbeit  
<sup>2</sup> О со  
дование (в п  
Zbl., I, 12

О соде  
physiol. Ch

<sup>3</sup> Напр

<sup>4</sup> Напр

<sup>5</sup> При  
ческие веще  
+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>



В человеческом организме настолько часты нахождения меди, что ряд авторов считает медь нормальной и необходимой составной частью организма<sup>1,2</sup>.

Все это указывает на особенную необходимость в случае нахождения меди производить количественное определение, чтобы дать возможность судебным врачам и суду решить, является ли найденная медь естественной составной частью данного объекта, например, зеленого горошка, внутренностей трупа и т. д., или представляет умышленно введенное тело (для окраски консервов или для отравления).

Среди соединений меди наиболее часто встречаются сернокислая и углекислая медь, окись меди, основная мышьяковистокислая медь (швейнфуртская зелень) (стр. 138) и ярь-медянка, основная уксуснокислая медь.

Раствор сернокислой меди иногда применяется в виде краски для волос; второй жидкостью для окраски при этом способе является раствор сернистого натрия или аммония.

### Частные случаи открытия меди

#### *Открытие в консервах<sup>3</sup> и других растительных<sup>4</sup> объектах*

При исследовании на медь названных продуктов в количестве 50—100 и более граммов возможно простое *сжигание* (стр. 111). При меньших количествах объекта, например, 10—25 г, возможно и разрушение *серной кислотой* и азотнокислым аммонием (стр. 109).

При исследовании водок и пива их выпаривают и с остатком поступают, как при исследовании консервов.

При открытии меди *в воде* 1—2 л ее выпаривают до малого объема<sup>5</sup>, исследуют общими реакциями на медь (стр. 160) и производят количественное определение.

Открытие меди *в пыли рабочих помещений* в случае надобности производится аналогично открытию свинца общими реакциями на медь (стр. 160).

Количественное определение производится по одному из описанных способов (стр. 161).

### ОБРАБОТКА ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАДКА В (ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАЖДЕНИЯ СЕРОВОДОРОДОМ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ)

Фильтрат от осаждения сероводородом в тех случаях, когда органические вещества разрушались при помощи соляной кислоты и

<sup>1</sup> Arbeiten aus den Reichsgesundheitsamt, 51, H. 3, 1919.

<sup>2</sup> О содержании меди в нормальных органах—спектроскопическое исследование (в печени 7,58γ на 1 г) см. W. Gerlach, Virchow's Archiv, 294, 210; Chem. Zbl., I, 1258, 1935.

О содержании меди в нормальных и патологических органах см. Zschr. physiol. Chem., 180, 249.

<sup>3</sup> Например, в зеленом горошке, огурцах и т. д.

<sup>4</sup> Например, в муке, хлебе.

<sup>5</sup> При исследовании сточных вод жидкость выпаривают досуха и органические вещества разрушают сжиганием (стр. 111) или разрушением  $H_2SO_4 + NH_4NO_3$  (стр. 109).



хлорноватистого калия, содержит большое количество органических веществ, мешающих полному осаждению железа и хрома. В связи с этим необходимо дополнительное разрушение органических веществ. Жидкость выпаривают досуха, остаток нагревают в колбе Кьельдаля с возможно малым количеством серной кислоты до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной и прозрачной<sup>1</sup>.

Полученную жидкость по разбавлении водой<sup>2</sup> или первоначальный фильтрат от сероводорода при разрушении объекта серной кислотой и азотнокислым аммонием<sup>3</sup> смешивают с аммиаком до резко щелочной реакции, слабо нагревают и снова насыщают сероводородом<sup>4</sup>.

Спустя сутки осадок<sup>5</sup> отфильтровывают (осадок D), промывают сероводородной водой и водой, затем, не снимая с фильтра, растворяют при помощи разведенной азотной кислоты (1 : 5). Раствор выпаривают<sup>6</sup> в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют хлористого аммония, избыток аммиака, нагревают и фильтруют горячий раствор. В осадке могут быть гидроксиды железа, хрома и алюминия, в фильтрате — цинк и марганец.

Осадок испытывают на присутствие хрома, сплавляя маленькую крупишку его с шариком буры на платиновой проволочке: в присутствии хрома получается изумруднозеленый перл.

В этом случае весь осадок сплавляют с углекислым и азотнокислым натрием в фарфоровом тигле. Сплав по охлаждении извлекают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток<sup>7</sup>. Фильтрат испытывают на хром (хромовую кислоту)<sup>8</sup>.

Фильтрат от осаждения аммиаком подкисляют уксусной кислотой и снова насыщают сероводородом: при этом цинк осаждается в виде белого сернистого цинка (ZnS)<sup>9</sup>.

Из фильтрата по подщелачиванию едким натром выпадают окислы марганца.

<sup>1</sup> Прибавление небольших количеств азотнокислого аммония значительно ускоряет операцию.

<sup>2</sup> При этом может выделиться сернокислый барий — в тех случаях, когда для его осаждения было недостаточно серной кислоты при первоначальном разрушении (стр. 109).

<sup>3</sup> Как выше указано, при этом методе происходит полное разрушение органических веществ.

<sup>4</sup> При этом не обращают внимания на образовавшийся от аммиака осадок окислов железа, фосфорнокислого кальция и т. д.

<sup>5</sup> Осадок имеет обыкновенно черный цвет вследствие образования сернистого железа (FeS).

<sup>6</sup> При этом железо окисляется в соль окиси.

<sup>7</sup> Остаток состоит преимущественно из окиси железа.

<sup>8</sup>  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{CrO}_3 + 3\text{NaNO}_2$ .

$\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$ .

<sup>9</sup> Кобальт и никель, не имеющие токсикологического значения, могли бы выпасть в виде сернистых соединений, окрасив сернистый цинк в черный цвет. Замена уксусной кислоты муравьиной мешает осаждению кобальта и никеля, при этом при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  в горячий раствор осаждается только цинк (Hofme, Zschr. anal. Chem., 24, 588, 1885).



## ОТКРЫТИЕ ЦИНКА, МАРГАНЦА И ХРОМА

### ЦИНК

#### Открытие

Осадок от сероводорода из подкисленного уксусной кислотой раствора (см. выше), не снимая с фильтра, растворяют в *возможно малом* количестве разведенной соляной кислоты. Фильтр промывают водой. Фильтрат вместе с промывной водой выпаривают в маленькой фарфоровой чашечке на водяной бане досуха, остаток растворяют в *возможно малом* количестве воды (при следах остатка в нескольких каплях) и испытывают на цинк.

1. Капля раствора, подкисленная каплей разведенной уксусной кислоты, дает при смешении с каплей сероводородной воды белый осадок или муть. Осадок растворяется от соляной кислоты и снова появляется от добавления уксуснокислого натрия<sup>1</sup>.

2. Каплю раствора смешивают с каплей разведенного раствора железистосинеродистого калия  $[K_4Fe(CN)_6]$ : появляется белый осадок или муть<sup>2</sup>. Осадок растворяется в едком натре.

3. Каплю раствора смешивают с каплей разведенного раствора азотнокислого кобальта  $[Co(NO_3)_2]$ . Жидкость «всасывают» кусочком фильтровальной бумаги, которую затем сжигают: зола в присутствии цинка окрашивается в *зеленый* цвет (зелень Ринмана).

Зола, запаянная в трубочку, может служить как *corpus delicti*<sup>3</sup>.

#### Количественное определение

При достаточном количестве цинка, что видно по осадку сернистого цинка, возможно весовое определение. Полученный в ходе анализа сернистый цинк растворяют в разведенной азотной кислоте, раствор выпаривают на водяной бане в фарфоровом тигле и *слабо* прокалывают<sup>4</sup>. Остаток обрабатывают водой с добавлением *муравьиной* кислоты. Раствор фильтруют, фильтр промывают, фильтрат вместе с промывной водой снова насыщают сероводородом. Промытый осадок сернистого цинка растворяют снова в разведенной азотной кислоте, снова выпаривают и *слабо* прокалывают.

Полученную окись цинка для окончательной очистки растворяют в *возможно малом* количестве разведенной соляной кислоты. К раствору прибавляют *без нагревания* по каплям раствор углекислого натрия до появления мути и нагревают до кипения<sup>5</sup>. Затем прибав-

<sup>1</sup>  $HCl + Na(C_2H_3O_2) \rightarrow NaCl + H(C_2H_3O_2)$ .

<sup>2</sup> По Милиусу (Mylius) этим путем можно открыть 0,5 мг.

<sup>3</sup> Вследствие большой чувствительности этой реакции и возможности нахождения следов цинка повсюду при проведении одной этой реакции при вынесении заключения нужна большая осторожность.

<sup>4</sup> Очистка от примеси следов железа и пр. Для этого же производится вторичное осаждение сероводородом.

<sup>5</sup> При этом большая часть цинка выпадает в виде зернистого углекислого цинка (Ф. Тредвел, Количественный анализ).



ляют две капли раствора фенолфталеина<sup>1</sup>, приливают раствора углекислого натрия до розового окрашивания. Полученный осадок отфильтровывают горячим, промывают горячей водой<sup>2</sup>, высушивают, переносят, по возможности полно, во взвешенный фарфоровый тигель. Фильтр сжигают *при возможно низкой температуре*<sup>3</sup>, золу помещают в тигель, *слабо* прокалывают и взвешивают по охлаждении окись цинка<sup>4,5</sup>.

При меньших количествах цинка раствор его титруют железистосинеродистым калием  $[K_4Fe(CN)_6]$ . Конец реакции узнается по капельному методу. На фильтровальную бумагу наносят капли раствора хлорного железа ( $FeCl_3$ ). К исследуемой жидкости постепенно прибавляют титрованного раствора железистосинеродистого калия, взбалтывают и при помощи тонкой стеклянной палочки каплей смеси смачивают пятно хлорного железа: посинение (образование берлинской лазури)—конец реакции. Титр железистосинеродистого калия устанавливается по химически чистому цинку<sup>6</sup>.

При малых количествах цинка возможно лишь *нефелометрическое определение* при помощи  $K_4Fe(CN)_6$ .

Испытуемую пробу (5—10 см<sup>3</sup>) и ряд стандартных растворов, приготовленных разбавлением раствора перекристаллизованного сульфата цинка ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) помещают в колориметрические пробирки<sup>7</sup>, слабо подкисляют и доводят до равных объемов; затем в пробирки прибавляют разные количества  $K_4Fe(CN)_6$  и сравнивают появившуюся муть. Как всегда, необходим «слепой опыт» с дистиллированной водой, слабо подкисленной тем же количеством кислоты, как в пробе и стандартных растворах<sup>8</sup>.

### Токсикологическое значение

Смертельных отравлений цинком почти не наблюдалось<sup>9</sup>, хотя острые и хронические отравления им встречаются довольно часто. Неоднократно наблюдались случаи острого отравления вследствие

<sup>1</sup> 1% спиртовой раствор фенолфталеина, который употребляется при титровании.

<sup>2</sup> По Тредвелу, до тех пор, пока 20 капель промывной воды не будут не выпаривании давать остатка.

<sup>3</sup> Во избежание улетучивания образующихся при восстановлении углем следов цинка.

<sup>4</sup> Количество окиси, умноженное на 0,8034, равно количеству металлического цинка.

<sup>5</sup> Ср. A. Weitzel, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt, 51, 476, 1919.

<sup>6</sup> Количество Zn в продажном металлическом цинке может быть определено весовым путем (стр. 165). Навеска цинка растворяется в соляной кислоте.

<sup>7</sup> В нейтральном растворе чувствительность меньше (Chem. Zbl., II, 275, 1928).

<sup>8</sup> О нефелометрическом определении цинка см. L. T. Fairhalla a. I. R. Richardson, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 138.

<sup>9</sup> W. Lewinski (Sammlung v. Vergiftungsfallen, Chem. Zbl., I, 2085, 1935) приводит случай смертельного отравления хлористым цинком.



хранения продажных соленых огурцов в посуде из оцинкованного железа (ведрах), а также варки пищи в оцинкованных сосудах<sup>1,2</sup>.

Имеют значение и профессиональные отравления цинком<sup>3</sup>.

Присутствие цинка в почве влечет за собой поступление следов его в растения, затем в животные организмы и, следовательно, в пищевые продукты<sup>4</sup>.

В связи с широким распространением цинка в промышленности и в повседневной жизни<sup>5</sup> его часто находят в частях трупа<sup>6</sup>, подобно меди (вне случаев каких-либо отравлений).

Поэтому при обнаружении цинка необходимо его количественное определение; необходима также большая осторожность при вынесении судебными врачами заключений об отравлении цинком<sup>7</sup>.

### Частные случаи открытия цинка. Открытие в пищевых и вкусовых продуктах

Разрушение органических веществ может производиться серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 109)<sup>8</sup>. Для исследования берется до 25 г. Полученную жидкость по разбавлении водой (стр. 110) осаждают сероводородом (As, Cu и др.). Фильтрат от осаждения сероводородом подщелачивают аммиаком и снова

<sup>1</sup> В начале девятисотых годов ко мне поступило дело о массовом отравлении детей клюквенным киселем в одной московской школе. Исследование рвотных извержений обнаружило присутствие в них большого количества цинка. Последующее расследование установило, что кисель готовился в оцинкованной посуде.

<sup>2</sup> О содержании цинка в масле при сохранении в оцинкованной посуде (33 мг на 1 кг) см. *W. G. Hollerand u. Burke, Journ. biol. Chem.*, 74, 85.

<sup>3</sup> В этих случаях часто находят совместное присутствие цинка, свинца и других металлов.

<sup>4</sup> *I. Rambausek, Gew. Vergif.*, 195, 232, 233, 1911. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 223—227, 1923. Ц. Спасский, Данные о содержании окиси цинка в воздухе одной литейной мастерской и случаи профессиональных отравлений, Гигиена труда, № 11, 93, 1925.

Леман (*Dtsch. Vierteljahrschr. off. Gesundheitspflege*, 34, 119, 1902, а также и учебник профессиональной гигиены) считает, что часто переоценивают токсикологическое значение цинка.

Широкое распространение цинка (см. ниже) требует большой осторожности в заключении о нахождении цинка при профессиональных отравлениях. Только массовое обследование в связи с патологическими симптомами может дать врачам указания.

<sup>4</sup> Вейцель и Рост (*Weitzel u. Rost, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt*, 51, 494, 1919) показывают чрезвычайное распространение цинка: в 1 кг печени быка найдено до 0,339 г Zn, в 1 кг картофеля—2,3 мг и т. д.

<sup>5</sup> Мягкая вода в заметных количествах растворяет цинк с поверхности оцинкованных ведер и т. д.

<sup>6</sup> В частях трупа, особенно пожилых людей, преимущественно в печени, часто находят цинк.

<sup>7</sup> Ввиду широкого распространения цинка имеет исключительно важное значение определение чистоты реактивов и постановка «слепого опыта». Об определении чистоты реактивов см. *Weitzel, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt*, 51, 476, 1919. Об очистке реактивов при определении цинка в биологическом материале см. *Journ. industr. Hygiene*, v. 8, p. 165.

<sup>8</sup> Простое сжигание ведет к потере части цинка вследствие восстановления в металлический цинк и улетучивания последнего.



насыщают сероводородом. Остаток сернистых соединений (главным образом сернистого железа) растворяют в разведенной азотной кислоте, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком гидроокись железа, отфильтровывают, фильтрат подкисляют уксусной кислотой (или муравьиной) и осаждают сероводородом сернистый цинк (реакции цинка, см. стр. 165).

Количественное определение см. стр. 165.

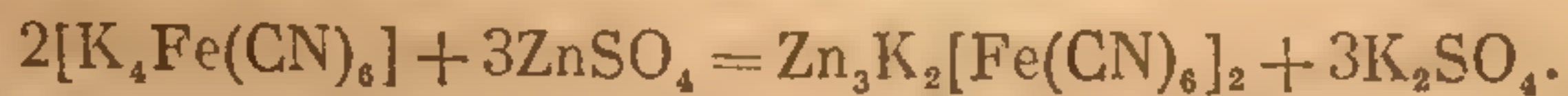
### Открытие цинка при профессиональных отравлениях

Наиболее часто приходится иметь дело с открытием и количественным определением цинка в моче и пыли (окись цинка)<sup>1</sup>. Для открытия цинка в моче ее выпаривают, остаток разрушают серной кислотой и азотнокислым аммонием, поступая далее так же, как при исследовании пищевых продуктов.

Для открытия цинка в оседающей пыли ее собирают на определенного размера глянцевитую бумагу. Пыль взвешивают, органические вещества разрушают серной кислотой и азотнокислым аммонием, поступая так же, как при исследовании пищевых продуктов.

### Определение цинка в воздухе<sup>2</sup>

Метод основан на образовании белой мути с железистосинеродистым калием в слабо уксуснокислой среде. При действии на соли цинка избытка ферроцианидов образуется двойная соль цинка и калия:



Определению мешают железо и органические вещества, от которых необходимо освободиться перед началом анализа<sup>3</sup>.

**Необходимые реактивы.** 1. 10% раствор азотной кислоты. 2. Стандартный раствор свежеперекристаллизованного сульфата цинка ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) с содержанием 0,5 мг цинка в 1 см<sup>3</sup> раствора. 3. Концентрированная серная кислота удельного веса 1,84. 4. Концентрированная азотная кислота или нитрат аммония (высушенный). 5. 10% раствор аммиака. 6. 30% раствор уксусной кислоты. 7. 0,5% раствор железистосинеродистого калия (свежеприготовленный). 8. Сульфат аммония, приготовленный следующим образом: в фарфоровую чашку вносят 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты или 0,5 г азотнокислого аммония и смесь нагревают на водяной бане до улетучивания азотной кислоты; по охлаждении реактив разбавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 10% аммиака и нагревают на водяной бане до удаления последнего; содержимое чашки переносят в колбочку и объем доводят до 50 см<sup>3</sup> водой.

<sup>1</sup> Пары металлического цинка (например, влитых) кислородом воздуха окисляются в  $\text{ZnO}$ .

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит Б. И. Миндиной.

<sup>3</sup> Определению также мешает медь, которую удаляют сероводородом.



**Отбор пробы.** На производстве исследуемый воздух протягивается мотором через два последовательно соединенных аллонжа с очищенным асбестом, смоченным 5 см<sup>3</sup> 10% азотной кислоты, со скоростью 5—10 л в минуту.

**Ход определения.** В лаборатории асбест аллонжей обрабатывают (в стакане) горячей 10% азотной кислотой, затем горячей дистиллированной водой и отжимают в воронке Бюхнера (при помощи водоструйного насоса). Раствор фильтруют, переносят в фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и нагревают на слабом огне до обесцвечивания. По охлаждении пробу осторожно разбавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и прибавляют 10 см<sup>3</sup> 10% раствора аммиака. Далее раствор фильтруют, гидрат окиси железа на фильтре промывают горячей водой и объем пробы доводят в мерной колбочке до 50 см<sup>3</sup>.

Для анализа берут 5 см<sup>3</sup> пробы, прибавляют 1 см<sup>3</sup> воды, вносят 1 каплю 30% уксусной кислоты и 1 см<sup>3</sup> 0,5% железистосинеродистого калия.

Одновременно готовят стандартный ряд из сульфата цинка (1 см<sup>3</sup> стандартного раствора соответствует 0,5 мг цинка), разливая в пробирки, начиная со второй (первая пробирка контрольная), по 0,05, 0,1, 0,2 и до 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора, доводят до 1 см<sup>3</sup> водой, прибавляют по 5 см<sup>3</sup> сульфата аммония, по одной капле 30% уксусной кислоты и 1 см<sup>3</sup> 0,5% железистосинеродистого калия. Через 10 минут производят сравнение образовавшейся мути на черном фоне.

## МАРГАНЕЦ

### Открытие

Окислы марганца по осаждению едким натром (стр. 164) выпадают в виде бурых, еще более темнеющих на воздухе хлопьев (вследствие окисления). Хлопья отфильтровывают, промывают и растворяют в возможно малом количестве разведенной азотной кислоты.

1. К нескольким каплям раствора прибавляют концентрированной азотной кислоты и перекиси свинца ( $PbO_2$ ) и кипятят: получается красно-фиолетовое окрашивание марганцовой кислоты.

2. К части раствора прибавляют 1—2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор вливают малыми порциями в насыщенный раствор персульфата аммония (или натрия), нагревают до 50° и смешивают с 1—2 см<sup>3</sup>  $n/10$  раствора нитрата серебра. Смесь нагревают еще несколько минут при 50°.

При очень большом содержании марганца может выпасть бурая перекись. Поэтому персульфат берется в количестве 2—5 г. Нитрат серебра играет роль катализатора, переходя в перекись серебра ( $Ag_2O_2$ ). Последняя окрашивает раствор в желтый цвет. Поэтому нитрат серебра не должен быть в избытке.

Необходимо отметить, что соли Mn распространены в природе, в том числе и в организмах; поэтому для судебно-химических целей



не может быть применено дальнейшее повышение чувствительных методов (каковыми являются микрометоды), что повело бы к открытию «нормального» марганца.

### Токсикологическое значение

До последнего времени ядами считались лишь соли марганцевой кислоты, перманганаты, как, например,  $\text{KMnO}_4$ , который давал случаи самоотравлений и отравлений.

Наблюдались также случаи смертельных отравлений при попытках применения  $\text{KMnO}_4$  с целью плодонизгнания (аборта)<sup>1</sup>.

Вследствие восстановления перманганаты переходят в организме в соли двухвалентного марганца.

В руководствах часто писалось, что двухвалентный марганец (соли закиси) сами по себе не имеют токсикологического значения. Случаи отравлений, преимущественно хронических, заставили изменить этот взгляд<sup>2,3</sup>.

### Определение марганца в воздухе<sup>4</sup>

Метод основан на переводе соединений марганца в марганцовую кислоту ( $\text{HMnO}_4$ ), которая характеризуется своим малиновым цветом.

**Реактивы.** 1. Разведенная (1 : 5) серная кислота.

2. а) Стандартный раствор А с содержанием 0,1 мг Mn в 1 см<sup>3</sup> (навеску  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,1261 г растворяют в 250 см<sup>3</sup> воды; 1 см<sup>3</sup> этого раствора содержит 0,1 мг Mn).

б) Стандартный раствор В с содержанием 0,01 мг Mn в 1 см<sup>3</sup>; готовится путем десятикратного разведения раствора А.

Стандартные растворы нужно держать в темноте—на свету сернистый марганец может разложиться.

3. 10% свежеприготовленный раствор персульфата аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ .

4.  $\frac{n}{5}$  раствор нитрата серебра (3,4 г на 100 см<sup>3</sup> воды).

5. Раствор ортофосфорной кислоты 1 : 4 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

6. Стеклованная вата.

**Забор проб.** Исследуемый воздух при помощи пылесоса протягивается со скоростью 3 л в минуту через 2 аллонжа, довольно плотно наполненные чистой стеклянкой ватой (или очищенным асбестом), смоченной 3 см<sup>3</sup> разведенной (1 : 5) серной кислоты.

Общий литраж пропущенного воздуха зависит от концентрации окислов марганца (окислы Mn имеют желтый цвет).

<sup>1</sup> В судебно-химическом отделении Государственного института судебной медицины зарегистрирован случай (1936) исследования конфет, содержащих кристаллы перманганата калия (в среднем в двух пакетах по 1,87 и 0,26 г на одну конфету). Chem. Abstr., 32, 4665, 1938.

<sup>2</sup> Об отравлении (хроническом) рабочих при работах с марганцевыми рудами м. Chem. Zbl., II, 3880, 1933; Sammlung v. Vergiftungsfallen, I, 79, 81, 83.

<sup>3</sup> Об отравлении марганцем см. В. С. Сурити, А. П. Шапошников и др. П. Шилова, Казанский медицинский журнал, т. 32, стр. 149.

<sup>4</sup> Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.



**Анализ.** Исследуемую на марганец стеклянную вату вынимают из аллонжей, помещают в стаканы, обливают 30—50 см<sup>3</sup> разведенной (1 : 5) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сюда же сливают кислоту, которой ополаскивают аллонжи, стакан ставят на асбестовую сетку и кипятят до полного обесцвечивания ваты. Затем вату отжимают при помощи водоструйного насоса, промывают несколько раз разведенной (1 : 5) серной кислотой, собирая промывную жидкость в отдельные сосуды, чтобы не развести слишком исследуемый на марганец раствор.

Из каждого сосуда с промывной жидкостью отдельно берется по 5 см<sup>3</sup> в колориметрические пробирки. Одновременно готовится стандартная шкала из раствора А или В, в зависимости от предполагаемых концентраций, от 0,1 до 1 см<sup>3</sup> с интервалом в 0,1 см<sup>3</sup>.

Объем стандартов и проб, если было взято меньше 5 см<sup>3</sup> испытуемого раствора, доводят разведенной (1 : 5) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 5 см<sup>3</sup>.

Затем во все пробирки прибавляют по 0,1 см<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>5</sub> раствора азотнокислого серебра и 1 см<sup>3</sup> 10% свежеприготовленного раствора персульфата аммония [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]; пробирки ставят на 5 минут на кипящую водяную баню, затем быстро охлаждают водой под краном и колориметрируют, сравнивая пробы со стандартами.

В случае отсутствия окрашивания проб можно прибавить еще по 1 см<sup>3</sup> 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и вновь нагреть; отсутствие окраски укажет на отсутствие марганца. При большом содержании в пробах железа в пробирки перед окислением [т. е. добавлением (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] прибавляют по 1 см<sup>3</sup> разведенной (1 : 4) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ортофосфорной кислоты.

Ион хлора осаждается и хлористое серебро отфильтровывается (в случае помутнения пробного раствора при прибавлении 0,1 см<sup>3</sup> <sup>n</sup>/<sub>5</sub> раствора азотнокислого серебра).

## ХРОМ

### Открытие

По ходу анализа (стр. 164) хром получают в виде раствора *хромовокислого натрия* желтого цвета. Для очистки осаждают хромовую кислоту в виде BaCrO<sub>4</sub>, прибавляя избыток хлористого бария. Осадок отфильтровывают, промывают очень разведенной уксусной кислотой и водой и, сняв<sup>1</sup> с фильтра, кипятят в чашке с раствором углекислого натрия, переводя его снова в хромовокислый натрий. Раствор фильтруют, осадок промывают, раствор соединяют с промывной водой, сгущают до небольшого объема и производят реакции.

1. Каплю раствора смешивают на часовом стеклышке с каплей раствора хлористого бария: образуется желтый осадок BaCrO<sub>4</sub>, нерастворимый в уксусной кислоте, но легко растворяющийся в соляной кислоте.

2. Каплю раствора смешивают с каплей раствора уксуснокислого свинца: желтый осадок.

3. Каплю раствора смешивают с каплей раствора азотнокислого серебра: красный осадок (или окрашивание).

<sup>1</sup> Прокаливают фильтр и смывают осадок раствором соды, затем водою в фарфоровую чашечку.



4. 2—4 см<sup>3</sup> перекиси водорода<sup>1</sup> подкисляют серной кислотой, прибавляют 2 см<sup>3</sup> эфира и при помощи палочки вносят 1—2 капли испытуемого раствора и взбалтывают: эфир окрашивается в синий цвет вследствие растворения в нем образующейся надхромовой кислоты (H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

Из соединений хрома токсикологическое значение имеет хромовый ангидрид CrO<sub>3</sub> (в растворах H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) и соли хромовой кислоты (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—хромпик). В организме они восстанавливаются в соли окиси хрома. Вследствие сказанного необходимо испытать, не сохранилась ли часть *хроматов* (солей хромовой кислоты) в желудке и кишечнике.

Для этого часть желудка и кишечника извлекают горячим раствором соды. Раствор фильтруют, сгущают выпариванием и осаждают хлористым барием. Осадок отфильтровывают, промывают и обрабатывают углекислым натрием. С фильтратом производят вышеописанные реакции на хромовую кислоту.

### Количественное определение

Из определенного количества исследуемой жидкости (раствора хромовокислого натрия, см. «Ход анализа», стр. 164 и 176, осаждают при помощи хлористого бария *хромовокислый барий*<sup>2</sup> и отфильтровывают<sup>3</sup>, промывают его и обрабатывают содой<sup>4</sup>. Раствор помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 10—20 см<sup>3</sup> 10% раствора иодистого калия, разведенной соляной кислоты и спустя 15 минут выделившийся иод титруют  $\frac{n}{10}$  (или  $\frac{n}{100}$ ) раствором серноватистокислого натрия.

Реакция идет по уравнению:



### Токсикологическое значение

Среди соединений хрома наибольшее токсикологическое значение имеют хромовокислые соли (хроматы и бихроматы). Соли окиси хрома приблизительно в сто раз менее ядовиты<sup>5</sup>. Наблюдались неумышленные отравления вследствие смешения, а также самоотравления хроматами (хромпиком).

Описаны и профессиональные отравления хромпиком (двухромовокислый калий и натрий) вследствие действия пыли, разъедающей слизистые оболочки дыхательных путей и даже хрящи частей носа<sup>6</sup>.

Прокаленная окись хрома (краска) не ядовита.

<sup>1</sup> Ввиду того что перекись водорода быстро разлагается, ее проверяют производя реакцию с каплей раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<sup>2</sup> Осаждение BaCrO<sub>4</sub> имеет целью очистку.

<sup>3</sup> Для отфильтровывания удобно применить тигель Гуча или тигли с фильтрующим пористым дном (пластинкой).

<sup>4</sup> Промывая остаток, промывные воды помещают вместе с раствором.

<sup>5</sup> Arbeiten Pharm. Instituts zu Dorpat, 2, 1888; H. Pander, Ueber die Wirkungen des Chroms.

<sup>6</sup> J. Rambousek, Gew. Vergift., 63—68; 237, 1911 (литература); Lehmann, Die Bedeutung der Chromate für die Gesundheit der Arbeiter, Berlin, 1914.

Для  
довани  
с содо  
(«Коли  
количе  
Для  
пыль с  
промы  
качеств  
в коли  
Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).  
Для  
воздух  
кость в  
описан

<sup>1</sup> Пр  
1 мг K<sub>2</sub>C  
<sup>2</sup> Об  
тория, т



### Открытие хрома в пыли рабочих помещений

Для открытия хрома в осевшей пыли ее собирают, как при исследовании на свинец (стр. 121), и взвешивают. Одну часть сплавляют с содой и селитрой и сплав исследуют по общему ходу анализа (стр. 171) («Количественное определение», стр. 172). Это определение дает общее количество хрома.

Для открытия количественного определения хромовой кислоты пыль обрабатывают горячим раствором соды, фильтруют, остаток промывают и фильтрат вместе с промывными водами исследуют качественно и определяют количество хромовой кислоты, выражая в количестве хромового ангидрида или двуххромового калия ( $K_2Cr_2O_7$ ).

Для открытия хрома в пыли, взвешенной в воздухе, 25—50 л воздуха просасывают через 2—3 промывных склянки с водой. Жидкость выпаривают до небольшого объема<sup>1</sup> и исследуют, как выше описано<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> При наличии солей хромовой кислоты жидкость имеет желтый цвет. 1 мг  $K_2Cr_2O_7$  сообщает 50 см<sup>3</sup> воды интенсивно желтый цвет.

<sup>2</sup> Об определении хроматов в воздухе см. Гольденберг, Заводская лаборатория, т. III, стр. 506, 1936 (применение дифенилкарбазида).



## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОДОЙ. ОТКРЫТИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ, ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ И ЩЕЛОЧНЫХ СОЛЕЙ «ЯДОВИТЫХ» КИСЛОТ

Исследование на названные выше вещества производится тогда, когда предварительные испытания (например, указания на присутствие минеральных кислот или едких щелочей, стр. 29) дают для этого основания<sup>2</sup> или препроводительные бумаги указывают на возможность отравления перечисленными веществами.

Объектами исследования являются в этих случаях содержимое желудка, рвотные извержения, остатки пищи и пр. При исследовании на соли «ядовитых» кислот к перечисленным объектам следует отнести также печень.

Исследуемый объект смешивается с *небольшим* количеством дистиллированной воды до образования густой жидкости (способной, однако, фильтроваться), и смесь профильтровывается<sup>3</sup>. Фильтрат применяется непосредственно для исследования.

При исследовании на растворимые в воде соли удобно для отделения белковых веществ подвергнуть смесь (даже до фильтрования) *диализу*<sup>4</sup>.

Простейшим диализатором является стакан с отрезанным дном. Верх стакана затягивается пергаментной бумагой<sup>5</sup>. Стакан переворачивают и в него наливают исследуемый фильтрат<sup>6</sup> (или смесь объекта с водой до фильтрования). Далее такой диализатор опускают в более широкий стакан (или кристаллизатор) с дистиллированной водой. Уровень жидкости в обоих стаканах должен быть одинаковым.

<sup>1</sup> Исследование на углекислые щелочи различного рода объектов (не внутренних органов), например, корма для птиц, остатков напитков и т. д., может быть вызвано обстоятельствами дела и запросами судебных органов: оно производится по общему ходу качественного анализа.

<sup>2</sup> Переход едких щелочей в углекислые, свободных минеральных кислот в их соли делает невозможным их открытие, так как углекислые щелочи и соли минеральных кислот (хлористоводородной, серной и т. д.) являются составными частями организмов.

<sup>3</sup> Для быстроты фильтрования, что является весьма важным, удобно применять воронку Бюхнера с водоструйным насосом.

<sup>4</sup> Свободная кремнефтористоводородная кислота ( $H_2S.F_6$ ) не диализуется.

<sup>5</sup> Ободок стакана дает возможность обвязки.

<sup>6</sup> Для предотвращения загнивания можно прибавить несколько капель толуола или хлороформа.



Спустя 4—6 часов жидкость в наружном стакане вновь заменяют дистиллированной водой. Операцию повторяют несколько раз.

Затем слитые вместе диализаты выпаривают на водяной бане до 5—10 см<sup>3</sup> и исследуют на рассматриваемые ниже соли «ядовитых» кислот.

## МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Общие указания на возможность присутствия минеральных кислот даны при описании предварительных испытаний (стр. 29):

1. Посинение красной бумажки *конго*<sup>1</sup>.
2. Покраснение жидкости от капли *тропеолина*.
3. Покраснение от *диметиламиноазобензола*.
4. Позеленение (или—при больших концентрациях кислоты—пожелтение) *метилвиолета*.

Эти испытания и ведут к необходимости исследования на отдельные кислоты. Сущность исследования на отдельные кислоты заключается не в открытии *аниона* кислот (например,  $\overline{\text{SO}}_4$ ), так как эти ионы являются нормальной составной частью организмов, а в нахождении их в связи с *ионами водорода*, т. е. в открытии *свободных кислот*, что может быть осуществлено лишь перегонкой их. Ввиду того что некоторые из них (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) перегоняются при очень высокой температуре, часто применяется их *восстановление* в более летучие кислоты<sup>2</sup>. Так, серная кислота переводится в сернистую ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ ) летучую в виде ангидрида— $\text{SO}_2$ , азотная кислота—в окислы азота<sup>3</sup>.

## СЕРНАЯ КИСЛОТА

### Реакция

1. Характерным признаком концентрированной серной кислоты является обугливание углеводов.

2. Прибавление к кислой жидкости соли бария дает обильный осадок сернокислого бария; это показывает наличие иона сульфата ( $\overline{\text{SO}}_4$ ), но не доказывает наличия свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Жидкость помещают в соответствующего размера колбу, прибавляют медных опилок, плотно соединяют изогнутой трубкой с холодильником, снабженным аллонжем. Конец аллонжа опускают в раствор пода в присутствии концентрированного раствора подистого калия. Колбу нагревают на бане с «цилиндровым» маслом до температуры, при которой начинается реакция меди с кислотой,

<sup>1</sup> В две фарфоровые чашечки помещают по бумажке конго. Одну обливают испытуемой жидкостью, другую дистиллированной водой. Спустя некоторое время сравнивают цвет обеих бумажек.

<sup>2</sup> Операции эти проводятся без добавления кислот, которые могли бы вытеснить искомые кислоты из их солей.

<sup>3</sup> Необходимо отметить, что при наличии *свободной серной кислоты* при простой перегонке, вследствие постоянного присутствия *хлоридов*, перегоняется хлористый водород:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$ . Поэтому при исследовании мы начинаем с открытия серной кислоты, восстанавливая ее в летучий сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ).



что будет заметно по поглощению иода в приемнике<sup>1</sup>. Когда цвет раствора иода побледнеет (начало обесцвечивания), добавляют новый раствор иода. Когда раствор иода перестанет изменяться в цвете, не прекращая нагревания, отнимают приемник, подкисляют жидкость разведенной соляной кислотой, нагревают до удаления иода и прибавляют хлористого бария: выпадение осадка ( $\text{BaSO}_4$ ) укажет на наличие серной кислоты:

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_3$ ,
- 2)  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 3)  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ,
- 4)  $\text{J}_2 + \text{H}-\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{JH} + \text{J}-\text{O}-\text{H}$ ,
- 5)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ ,
- 6)  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{J}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$ .

### Количественное определение

Определенную часть водного извлечения титруют  $\frac{n}{10}$  раствором едкого натра с индикатором—метилоранжем, изменяющим цвет только в присутствии *сильных* (минеральных) кислот.

Далее в определенной части извлечения определяют количество иона сульфата путем осаждения его в виде  $\text{BaSO}_4$ .

Найденные количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сопоставляют.

### Токсикологическое значение

Вследствие широкого применения серной кислоты в промышленности и даже в домашнем обиходе<sup>2</sup> сравнительно часто наблюдаются самоотравления ею и неумышленные отравления вследствие смешения бутылок с серной кислотой с бутылками вина и т. д.<sup>3</sup>.

Преступное вредительство, обливание серной кислотой, делает необходимым исследование разрушенной одежды, белья и пятен на них.

Серная кислота может вызвать и профессиональные отравления<sup>4</sup>.

Пары серной кислоты содержатся в воздухе помещений, где ее производят, и там, где ее нагревают до температуры выделения серного ангидрида, дающего с влагой воздуха пары серной кислоты.

### Количественное определение паров серной кислоты в воздухе

См. «Совместное определение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_2$  в воздухе», стр. 282.

<sup>1</sup> Поглощение констатируют сравнением жидкости в приемнике с первоначальным раствором иода.

<sup>2</sup> Помещение стаканов с серной кислотой между рамами в окнах для поглощения влаги.

<sup>3</sup> Часто наблюдается *преступная* небрежность, когда серную кислоту, например, из оконных стаканов, выливают в бутылки из-под вина (с *винными этикетками*).

<sup>4</sup> Леман (Краткий учебник профессиональной гигиены, 170, 1923) указывает, что при зарядке аккумуляторов в воздухе находится значительное количество разведенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в виде мельчайшей пыли.

Ср. Beck, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt, 30, 1909. J. Rambousek, Gew. Vergift., 11, 217, 1911.

1. Св  
фиксиру  
переходя  
2. Ча  
ностями:  
тый цвет  
3. Ка  
твора ди  
окрашива  
4. В  
до дна  
жидкости  
бочку с  
выпарива  
ции азот  
азота (N  
щую ора  
и азотис  
реакциям

Колич

Азоти  
менение  
ления, ин  
Отмеч

<sup>1</sup> Подс  
ней служи  
разведенн

<sup>2</sup> Реак

тели.

<sup>3</sup> Опи

(специальн

Реакци

служат ун

<sup>4</sup> Стар

в азотной

ртути). В

принимала

<sup>5</sup> Из п

$\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{N}$

низме в за

12 Судебная



## АЗОТНАЯ КИСЛОТА

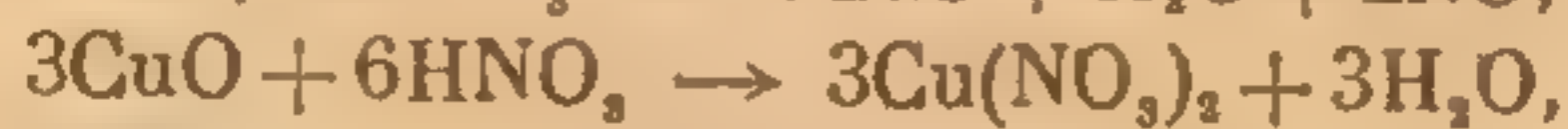
### Реакции

1. Свободная азотная кислота при достаточной концентрации фиксируется на белковых объектах, окрашивая их в *желтый* цвет, переходящий от аммиака в *оранжевый* (*ксантопротеиновая реакция*).

2. Часть испытуемой жидкости выпаривают досуха с *шерстяными нитями*: при этом шерсть (белковое вещество) окрашивается в *желтый* цвет<sup>1</sup>, переходящий от аммиака в *оранжевый* (*свободная HNO<sub>3</sub>*).

3. Каплю испытуемой жидкости смешивают с 2—3 каплями раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте: *синее окрашивание*<sup>2</sup>.

4. В колбу, соединенную с холодильником и трубкой, доходящей до дна колбы, для пропускания воздуха, помещают испытуемую жидкость и *медные опилки*. Конец холодильника опускают в колбочку с водой. Колбу нагревают на бане с «цилиндровым» маслом, выпаривая жидкость *почти досуха*. При достаточной концентрации азотной кислоты начинается восстановление ее медью в *окись азота* (NO), которая с воздухом дает *диокись азота* (NO<sub>2</sub>), образующую *оранжевые* пары. Последняя, растворяясь в воде, дает азотную и азотистую кислоты, которые и открываются вышеприведенными реакциями<sup>3</sup>.



Количественное определение—стр. 178.

### Токсикологическое значение

Азотная кислота («крепкая водка»), имеющая техническое применение и являющаяся доступной и знакомой широким слоям населения, иногда служила орудием самоотравлений и даже отравлений<sup>4</sup>.

Отмечались и случаи отравления селитрами<sup>5</sup> (главным образом

<sup>1</sup> Подобное же окрашивание дает и пикриновая кислота. Отличием последней служит окрашивание в желтый цвет самой жидкости и окрашивание шерсти разведенными растворами.

<sup>2</sup> Реакцию дают соли азотной и азотистых кислот, а также и другие окислители.

<sup>3</sup> Описанные реакции являются общими для азотной и азотистой кислот (специальные реакции на HNO<sub>2</sub>—стр. 185).

Реакции на «сильную» кислоту с индикаторами (азокрасками, стр. 175) служат указанием на присутствие азотной кислоты в испытуемом объекте.

<sup>4</sup> Старинное лекарство знахарок при сифилисе представляло раствор ртути в азотной кислоте, смешанный затем с водкой (что вело к образованию гремучей ртути). В часто наблюдавшихся смертельных отравлениях, наряду со ртутью, принимала участие и азотная кислота.

<sup>5</sup> Из нитратов в организме образуются более ядовитые нитриты, например, NaNO<sub>3</sub>→NaNO<sub>2</sub> (А. Степанов, К вопросу о разложении иодистого калия в организме в зависимости от нахождения в нем нитритов, 31—44 и 60, 63, 1901).



$\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ ) при смешении их с другими солями и при большом их приеме<sup>1</sup>. При широком распространении нитратов в природе и пище<sup>2</sup> нахождение нитратов может иметь значение только при больших количествах<sup>3</sup>.

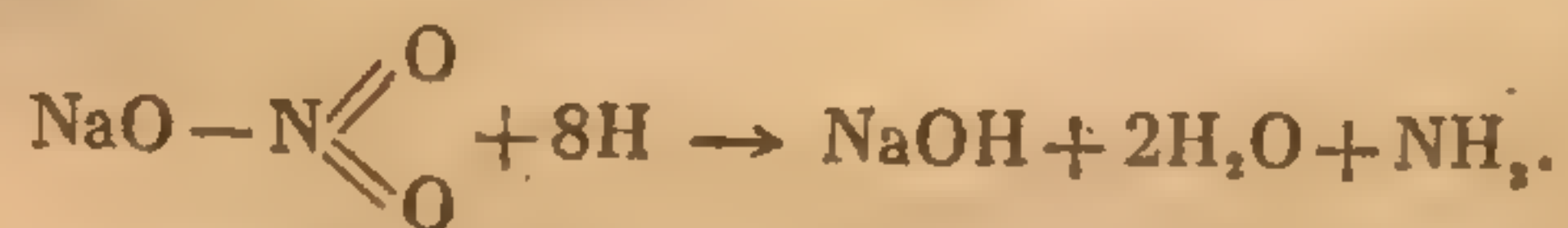
Азотная кислота имеет значение профессионального яда (вследствие образования окислов азота) при изготовлении ее и вследствие широкого применения для растворения и травления металлов, при титровании органических соединений и т. д.<sup>4</sup>.

### Количественное определение азотной кислоты и окислов азота в воздухе

Азотную кислоту определяют в сумме со всеми окислами азота.

При заборе проб воздуха сухие бутылки (в 1—5 л) 20-кратным продуванием наполняют воздухом данного помещения. Затем в бутылки вливают 20—40 см<sup>3</sup> 10% раствора едкого натра<sup>5</sup> с добавлением перекиси водорода, плотно затыкают и оставляют на 24 часа. Затем жидкость из бутылки сливают, бутылку обмывают, всю жидкость сливают в круглодонную колбу, кипятят для удаления следов аммиака, механически поглощенных из воздуха, и охлаждают. В колбу прибавляют цинковую пыль в избытке или растертый сплав Декарда<sup>6,7,8</sup>. Колбу соединяют с холодильником и приемником<sup>9</sup>, в которой помещают отмеренные при помощи бюретки 25—30 см<sup>3</sup>  $n/10$  серной кислоты.

Колбу с щелочной жидкостью кипятят 30—40 минут, при этом происходит восстановление азотной и азотистой кислот в аммиак, который отгоняется и поглощается титрованным раствором серной кислоты:



<sup>1</sup> Гадамер (Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 100, 1924) считает, что ядовиты дозы около 5 г. Приемы в 9 г могут быть смертельными.

<sup>2</sup> Калиевая селитра ( $\text{KNO}_3$ ) применяется при солке мяса и в обычно употребляемых количествах не оказывает вредного влияния.

<sup>3</sup> Ср. G. Fischer, Dtsch. med. Wschr., 50, 1188, 1924.

<sup>4</sup> В воздухе рабочих помещений могут находиться, наряду с парами азотной кислоты, окислы азота ( $\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ ). Леман (Archiv für Hygiene, 77, 323, 1913) считает, что действие их можно рассматривать как действие азотной и азотистой кислот, которые образуются во влажном воздухе и на слизистых оболочках людей из двуокиси азота:  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ .

<sup>5</sup> Необходимо специальное исследование едкого натра на отсутствие нитритов, а при приготовлении едкого натра из металлического натрия—на отсутствие в воздухе лаборатории окислов азота (наблюдения И. С. Шерешевской, Институт им. Обуха).

<sup>6</sup> Определение нитратов по Декарда см. Analyst, 61, p. 249 (Chem. Zbl., 11, 343, 1936).

<sup>7</sup> Сплав Декарда состоит из 45 частей алюминия, 5 частей цинка и 50 частей меди. На 50 см<sup>3</sup> едкого кали берется 2—2,5 г сплава.

<sup>8</sup> Для восстановления в аммиак рекомендуют цинковую пыль, на которой восстановлена медь: 25 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 200 см<sup>3</sup> воды и взбалтывают с 100 г цинковой пыли (Th. Arndt u. H. Sogeborg, Zschr. ang. Chem., Bd. 49, S. 166, Chem. Zbl., 11, 343, 1936).

<sup>9</sup> Как при определении аммиака (азота) по Кьельдалю.

По с  
траляну  
в сериу  
Дест  
ленному  
с опреде  
приготов  
прибавля  
(в проб  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $\text{NH}_3$ ). Д  
объеме в  
Реакт  
ртути (су  
воды. Ко  
ного нера  
 $\text{NaOH}$ . В  
щается и  
Стан  
растворе  
ристого  
Моль  
Из по  
с содерж  
Вода,  
ся с содой  
тивом Не  
раторным

1. От  
зование  
кислоты  
соляную  
2. Ча  
с нисход  
(лучше на  
кислоты с

<sup>1</sup> Этим  
Количество  
<sup>2</sup> Коли  
<sup>3</sup> Ср. В  
93, 1938. A  
Abstr., 39,  
<sup>4</sup> Вслед  
при налич  
димо испыт  
в нашей к



По окончании перегонки (последние капли перегонки имеют нейтральную реакцию) перегонную колбу отнимают; трубку, опущенную в серную кислоту, промывают.

Дистиллят осторожно нейтрализуют едкой щелочью. К определенному объему перегонки и к равным объемам стандартных растворов с определенным содержанием хлористого аммония (хлорида аммония), приготовленным разбавлением более концентрированного раствора, прибавляют по 1 см<sup>3</sup> реактива Несслера и сравнивают окрашивание (в пробирках со стандартным раствором содержатся количества NH<sub>4</sub>Cl, соответствующие сотым и тысячным долям миллиграмма NH<sub>3</sub>). Далее вычисляют количество HNO<sub>3</sub> (или NO<sub>2</sub>) в протянутом объеме воздуха <sup>1,2,3</sup>.

**Реактив Несслера.** Приготавливают два раствора: 1) 17 г хлорной ртути (судемы) в 300 см<sup>3</sup> воды; 2) 35 г подистого калия в 100 см<sup>3</sup> воды. Ко второму раствору прибавляют первый до образования красного нерастворимого осадка. Затем прибавляют 600 см<sup>3</sup> 20% раствора NaOH. Воду проверяют на отсутствие аммиака, который часто поглощается из лабораторного воздуха.

**Стандартный раствор хлористого аммония.** Приготавливается растворением 3,147 г перекристаллизованного и высушенного хлористого аммония в 1 л. Такой раствор содержит 1 мг NH<sub>3</sub> в 1 см<sup>3</sup>.

Моль (NH<sub>4</sub>)Cl (53,5 г) = молю NH<sub>3</sub> (17 г).

Из полученного раствора разбавлением приготавливается раствор с содержанием в 1 см<sup>3</sup> 0,01 мг NH<sub>3</sub>.

**Вода, не содержащая аммиака.** Дистиллированная вода кипятится с содой до тех пор, пока перегон не перестанет реагировать с реактивом Несслера. Очищенная вода охраняется от загрязнения лабораторным воздухом.

## СОЛЯНАЯ КИСЛОТА

### Реакции

1. Открытие иона хлора азотнокислым серебром (обильное образование хлористого серебра) при наличии свободной минеральной кислоты (стр. 175) делает необходимым испытание на свободную соляную кислоту<sup>4</sup>.

2. Часть водного извлечения помещают в колбу, соединенную с нисходящим холодильником и приемником. Колбу нагревают (лучше на бане с «цилиндровым» маслом). Из растворов соляной кислоты сначала гонится вода; когда содержание HCl дойдет до 10%,

<sup>1</sup> Этим путем определяется сумма азотной и азотистой кислот. См. Ф. Тредвел, Количественный анализ; W. Luttenrith, Quantitative Analyse, 3 Aufl., 1925.

<sup>2</sup> Количественное определение HNO<sub>2</sub> см. ниже, стр. 188.

<sup>3</sup> Ср. В. В. Добровольская, Лабораторная практика, Сборник, 2-е полугодие, 93, 1938. R. Kieselbach, Ind. and Ing. Ch., Anal. Edit., 16, 764 (1944), Chem. Abstr., 39, № 3, 474 (1945).

<sup>4</sup> Вследствие возможности образования соляной кислоты из хлоридов (NaCl) при наличии свободной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → NaHSO<sub>4</sub> + HCl) сначала необходимо испытание на серную кислоту, а затем на соляную (что и приводится в нашей книге).

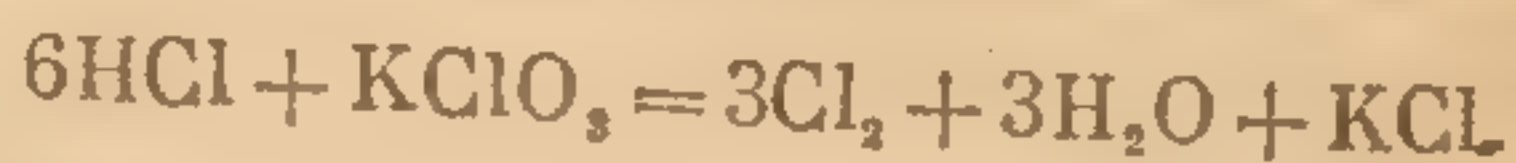


начинает гнаться соляная кислота; поэтому жидкость должна быть выпарена досуха.

В дестилляте открывают соляную кислоту:

а) при помощи азотнокислого серебра (открытие в перегонке ионов хлора);

б) по выделению хлора при нагревании с хлорноватокислым калием:



### Количественное определение<sup>1</sup>

Определенную часть водного извлечения подвергают перегонке, как выше описано, *досуха*. В дестилляте определяют количество HCl (ионов хлора) титрованием по Фольгарду<sup>2</sup> или весовым путем, взвешивая хлористое серебро<sup>2,3</sup>.

### Токсикологическое значение

Применение соляной кислоты в технике делает возможным случаи умышленных отравлений и самоотравлений<sup>4</sup>.

Нейтрализация соляной кислоты при борьбе организма с введенным ядом, затем в трупе, часто ведет к уничтожению свободной кислоты и делает невозможным решение вопроса о введении ее в организм.

Вследствие присутствия мышьяка в технических кислотах, особенно в соляной кислоте, при открытии соляной кислоты всегда обнаруживаются большие или меньшие количества мышьяка.

Пары хлористого водорода в воздухе рабочих помещений могут вызвать профессиональные отравления.

### Открытие и количественное определение хлористого водорода в воздухе

25—50 л воздуха медленно протягивают (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи асиратора (стр. 267) через два-три поглотителя (стр. 265) с водой. По окончании операции жидкость из промывных склянок, имеющую кислую реакцию, сливают вместе, склянки обмывают и определяют общее количество HCl *нефелометрически* (стр. 287).

Присутствие в воздухе пыли и других загрязнений, нерастворимых в воде, мешает определению. Особенно затрудняется точное

<sup>1</sup> Количественное определение HCl важно, чтобы судить, имеется ли в данном случае (например, в рвотных извержениях) введенная кислота, а не соляная кислота желудочного сока (0,1—0,2%). Последняя обыкновенно в содержимом желудка трупа уже нейтрализована.

<sup>2</sup> Ф. Тредвел, Количественный анализ.

<sup>3</sup> При наличии в объекте сероводорода собранное на фильтре хлористое серебро растворяют в водном аммиаке и снова осаждают при подкислении азотной кислотой.

<sup>4</sup> Наблюдались случаи нахождения в рвотных извержениях, наряду с хлористым водородом, цинка, что послужило указанием на употребление соляной кислоты после травления ею цинка.

использова  
иногда до  
Необх  
но без до  
присутств  
(стр. 290)  
Необх  
веществ (ч  
прежде во  
к гидроли  
(хлористо  
Такой  
рующих и

1) С

2) Н

В этих  
и вычест  
количеств  
В бол  
об опреде  
NaOCl) и, т  
гидролиз

Для оп  
на лакмус)  
а затем из  
блюдается  
и т. д. (см

Предва  
лакмусово  
танием.

Вытяж  
которой п  
смоченная

<sup>1</sup> Берут,  
фенолфтале  
<sup>2</sup> Убежд  
щелочной ре  
этим желате  
<sup>3</sup> Беретс  
от аммиака



использование нефелометром. В этих случаях фильтрование пробы иногда достигает цели.

Необходимо проделать «холодную пробу» с испытуемой жидкостью, но без добавления реактива  $\text{AgNO}_3$ . Определение  $\text{HCl}$  при совместном присутствии со свободным хлором—см. определение последнего (стр. 290).

Необходимо отметить, что присутствие в воздухе окисляющихся веществ (что имеет место в воздухе городов и фабричных помещений), прежде всего сернистого ангидрида, распространяемого дымом, ведет к гидролизу свободного хлора, что повышает количество иона  $\text{Cl}^-$  (хлористого водорода).

Такой гидролиз имеет место при повышении концентрации реагирующих компонентов в поглотителях с водой:



В этих случаях необходимо определить количество  $\text{SO}_2$  в воздухе и вычесть из найденного количества иона хлора (хлористого водорода) количество, эквивалентное найденному количеству  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_2 = 2\text{HCl}$ ).

В более ответственных случаях может быть поставлен вопрос об определении окисляемости воздуха (при помощи гипохлорита  $\text{NaOCl}$ ) и, таким образом, определение количества  $\text{HCl}$ , получающегося гидролизом хлора в присутствии органических веществ.

### ЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ

Для определения наличия едких щелочей (при щелочной реакции на лакмус) к вытяжке прибавляют несколько капель фенолфталеина<sup>1</sup>, а затем избыток хлористого бария: сохранение розовой окраски наблюдается в присутствии едких щелочей<sup>2</sup>— $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и т. д. (см. «Предварительные испытания», стр. 30).

### АММИАК

*Предварительная проба на аммиак* (стр. 30): посинение красной лакмусовой бумажки от паров вытяжки и является основным испытанием.

Вытяжку помещают в колбу с пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены три бумажки: красная лакмусовая бумажка, смоченная раствором сернокислой меди<sup>3</sup>, и бумажка, смоченная

<sup>1</sup> Берут, как обыкновенно в объемном анализе, 1% алкогольный раствор фенолфталеина.

<sup>2</sup> Убеждаются, что посуда (пробирки) не сообщает дистиллированной воде щелочной реакции вследствие извлечения из стекла едких щелочей (в связи с этим желательно применение иенского стекла или равному ему по качеству).

<sup>3</sup> Берется разведенный раствор, имеющий лишь слабую окраску, которая от аммиака делается интенсивно синей:





щелочным раствором уксуснокислого свинца<sup>1</sup>. Посинение двух первых укажет на аммиак<sup>2</sup>. Почернение свинцовой бумажки укажет на наличие сероводорода и, следовательно, на процесс гниения; последние делают уже невозможным открытие введенного аммиака.

### Токсикологическое значение

Вследствие широкого применения водного аммиака (нашатырного спирта) в жизни довольно часто наблюдаются случаи самоотравлений и ошибочных смещений; но обстоятельства дела обыкновенно бывают настолько ясны не только для врача, но и для представителей следствия, что не возникает и вопроса о химическом исследовании.

Наблюдались случаи отравлений при вдыхании газообразного аммиака, что имело место при разрыве баллонов с жидким аммиаком, а также на заводах светильного газа. Постоянное нахождение аммиака в воздухе рабочих помещений может повести к хроническим профессиональным отравлениям.

### Открытие и количественное определение аммиака в воздухе

Развешивание в помещении красных лакмусовых бумажек и бумажек, смоченных разведенным раствором сернокислой меди, может служить для определения присутствия аммиака, а скорость и степень их изменения могут дать некоторое представление о его количестве.

Для количественного определения определенный объем воздуха медленно протягивается (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора через поглотители (стр. 265) с  $n/10$  раствором серной кислоты.

Далее аммиак определяют, как это описано на стр. 179.

### ЕДКИЙ НАТР И ЕДКОЕ КАЛИ ( $\text{NaOH}$ и $\text{KOH}$ ), ЕДКАЯ ИЗВЕСТЬ ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ )

О количестве едкой щелочи дает указание титрование определенной части водной вытяжки объекта по осаждению углекислых щелочей хлористым барием (ср. стр. 181).

Для решения вопроса о характере катиона ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  или  $\text{Ca}$ ) сравнивают количества выпавших осадков от пиросурьмянокислого калия, виннокаменной кислоты и щавелевокислого аммония. Количественное исследование затрудняется тем, что ионы этих металлов являются составными частями солей организма.

<sup>1</sup> К раствору уксуснокислого свинца прибавляют едкого натра до растворения образующегося осадка. Жидкостью смачивают полоски фильтровальной бумаги и высушивают.

<sup>2</sup> Необходимо иметь в виду, что выделение аммиака может происходить при наличии едких щелочей (как  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), выделяющих аммиак из его солей и белковых тел.

На п  
стическа  
Раст  
отравле  
( $\text{CaO}$ ) и  
мому, р

Из ш  
гическое  
венно х  
риты), ф  
Далее, н  
кислоты  
кислота  
значение  
Водно  
вещества  
дительно

ХЛ

1. Ча  
ми раст  
в серной  
слоты<sup>3</sup>: с  
малых ко  
Реакци  
кислоты в



<sup>1</sup> Начи  
исследовани  
<sup>2</sup> Берто  
<sup>3</sup> Подк



## Токсикологическое значение

На первом месте по частоте отравлений стоит едкий натр (каустическая сода), имеющий широкое применение в технике.

Растворы едкого натра (щелок) неоднократно служили причиной отравлений. Отравления едким кали встречаются редко. Негашеная (CaO) и гашеная известь [Ca(OH)<sub>2</sub>], несмотря на доступность, повидимому, редко фигурируют в качестве яда<sup>1</sup>.

## ЩЕЛОЧНЫЕ СОЛИ «ЯДОВИТЫХ» КИСЛОТ

Из щелочных солей «ядовитых» кислот наибольшее токсикологическое значение имеют соли хлорноватой кислоты (преимущественно хлорноватокислый калий—KClO<sub>3</sub>), азотистой кислоты (нитриты), фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот. Далее, некоторое токсикологическое значение имеют соли щавелевой кислоты (в больших количествах) и сама кислота и, наконец, борная кислота и ее соли (бура—Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), имеющие лишь санитарное значение.

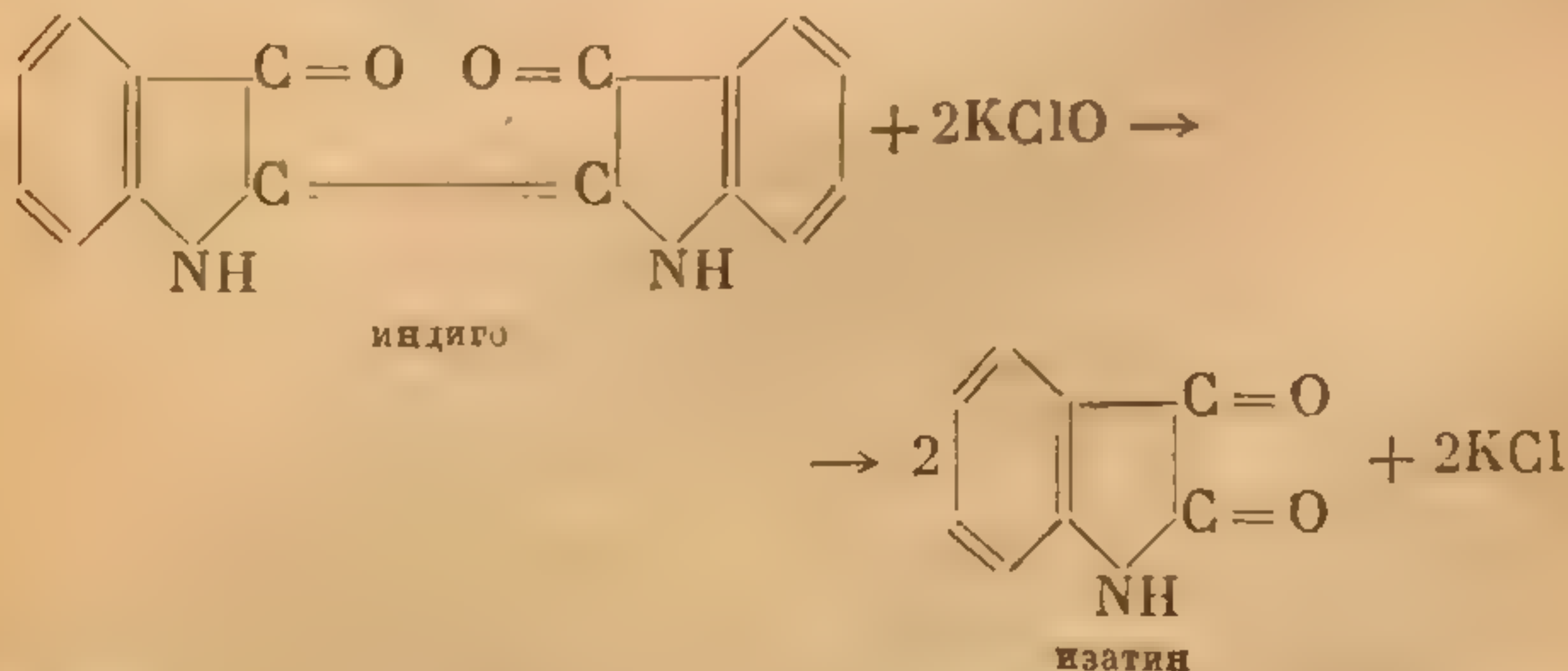
Водное извлечение подвергают исследованию на перечисленные вещества обыкновенно при соответствующих указаниях в препроводительной бумаге, протоколе вскрытия, обстоятельствах дела и т. д.

## ХЛОРНОВАТОКИСЛЫЕ СОЛИ (ХЛОРАТЫ) (KClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>3</sub>)

### Реакции

1. Часть водного извлечения подкрашивают несколькими каплями раствора индигокармина (или раствора индиго в серной кислоте) и прибавляют по каплям раствора сернистой кислоты<sup>2</sup>: синее окрашивание исчезает, переходя в желтое (или, при малых количествах, в желто-зеленое).

Реакция основана на восстановлении сернистой кислотой хлорноватой кислоты в хлорноватистую, которая и окисляет индиго в изатин.



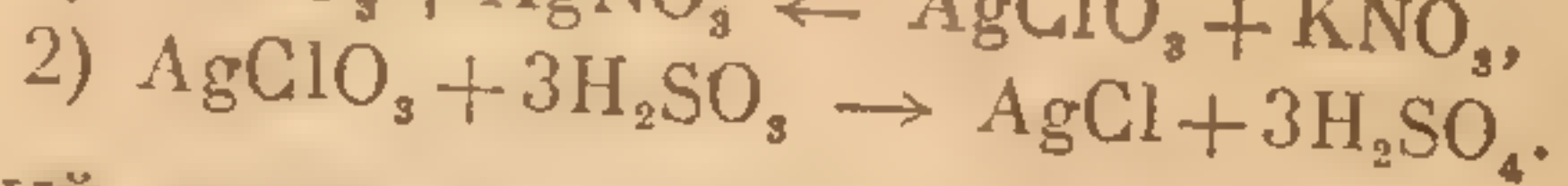
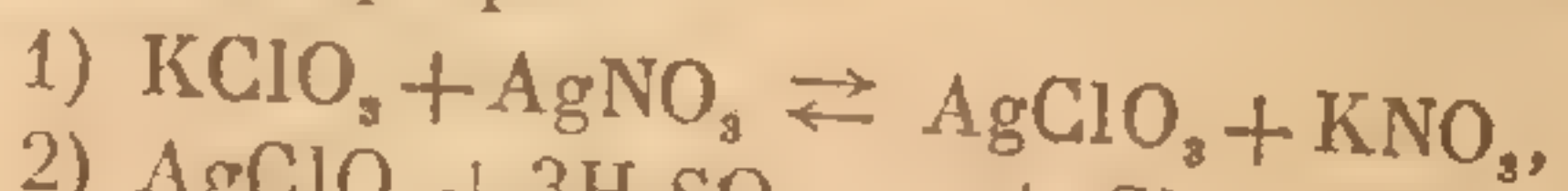
<sup>1</sup> Начиная с 1901 по 1922 г., в Москве не было судебно-медицинских исследований по поводу отравления едкой известью.

<sup>2</sup> Бертолетова соль.

<sup>3</sup> Подкисленный раствор кислого сернистого натрия (NaHSO<sub>3</sub>).



2. К части вытяжки прибавляют азотнокислого серебра, отфильтровывают осадок хлористого серебра (при наличии хлоридов), испытывают на полноту осаждения, прибавляют избыток разведенной азотной кислоты и по каплям раствора сернистой кислоты: образуется осадок хлористого серебра вследствие восстановления хлорноватокислого серебра:



Полученный осадок нерастворим в азотной кислоте<sup>1</sup>, но вполне растворяется в избытке аммиака.

3. К части вытяжки прибавляют соляной кислоты и нагревают. Происходит выделение хлора:



Хлор определяется по образованию желтых паров и по выделению свободного йода из подкислого калия (смачивают бумажку иодистым калием и крахмальным клейстером).

### Количественное определение

В определенном количестве вытяжки определяют количество ионов хлора (хлоридов) по Фольгарду<sup>2</sup>. Затем в другой части вытяжки восстанавливают хлорноватокислую соль в хлорид<sup>3</sup> и снова титруют. Разница двух титрований даст количество хлора, соответствующее хлорату (один атом хлора соответствует молекуле хлората, на который найденное количество и пересчитывается).

### Токсикологическое значение

Вследствие значительной ядовитости отравления хлорноватокислыми солями (бертолетовой солью) встречаются сравнительно часто. Были случаи применения бертолетовой соли с целью вызвать аборт, что вело к смертельным отравлениям.

Часто смерть наступает через несколько дней<sup>4</sup>. В этих случаях процессы восстановления в организме не дают возможности открыть хлорноватую кислоту в водном извлечении из частей трупа. Бишоф (Bischoff)<sup>5</sup> приводит опыты полного восстановления хлоратов в хло-

<sup>1</sup> Отличие от сернистокислого серебра ( $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ).

<sup>2</sup> Ф. Тредвел, Количественный анализ.

<sup>3</sup> Восстанавливают раствором сернистой кислоты. (Раствор сернистой кислоты получают, насыщая воду сернистым ангидридом, получаемым при действии кислоты на сульфит или тиосульфат.) Затем подкисляют жидкость разведенной азотной кислотой и снова титруют хлор по Фольгарду.

<sup>4</sup> Иногда люди погибали значительно позднее от развившегося на почве отравления воспаления почек.

<sup>5</sup> Бишоф (Ber. d. Dtsch. chem. Ges., 16, 1343, 1883) приводит случаи отравления бертолетовой солью, когда в органах из трупа нельзя было ее открыть.

В течение ряда лет при заведомых случаях отравления бертолетовой солью мне удалось наблюдать сохранение хлоратов в трупе два раза. В одном случае почка имела мраморный вид (свежий случай).

риды час  
шое знач  
отравлен  
Неод

за собой  
(хлората  
стым нат  
gatum—п  
вследстви  
ского пер  
на иност  
с иностра  
Наблю  
ватокисло  
ления в

Открытие

При о  
темный, и  
малого об  
осаждают  
фильтрат  
ляют хлор  
 $\text{HNO}_3$  и А  
шивают. П  
хлората. П

Для от  
кладут в  
размера, о  
проделыва  
как выше

В восни  
нии повар

<sup>1</sup> Н. Н.  
ger. Med. u.

Надо, к  
и не посыла  
только бы ус  
ления, но и д  
в данном слу

<sup>2</sup> Призыв  
из техническо  
стр. 32, 1944)

<sup>3</sup> J. Ram

<sup>4</sup> Война 1



риды частями трупа в течение пяти дней. Поэтому приобретает большое значение открытие  $\text{KClO}_3$  в моче отравленного в первые дни после отравления<sup>1</sup>.

Неоднократно у нас наблюдались случаи отравлений, повлекшие за собой судебные процессы, при смешении *хлорноватокислого натрия* (хлората, *Natrium chlorat*—по немецкой терминологии) с хлористым натрием (хлорид—по немецкой терминологии, *Natrium chloratum*—по латыни, что пишется часто сокращенно—*Natrium chlorat*.) вследствие смешения вышеприведенных названий лицами медицинского персонала, незнакомыми с терминологией лекарственных средств на иностранных языках, но получившими в свои руки препараты с иностранными надписями<sup>2</sup>.

Наблюдались случаи хронического отравления рабочих хлорноватокислой солью на фабриках шведских спичек вследствие распыления в воздухе бертолетовой соли<sup>3</sup>.

### Открытие хлорноватокислых солей (бертолетовой соли) в моче

При отравлении бертолетовой солью моча обыкновенно имеет темный, иногда почти черный цвет. Мочу сгущают выпариванием до малого объема, слабо подкисляют разведенной азотной кислотой, осаждают хлориды азотнокислым серебром, фильтруют, испытывают фильтрат на полноту осаждения азотнокислым серебром, восстанавливают хлораты в хлориды при помощи сернистой кислоты, добавляют  $\text{HNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$ . Получающийся осадок хлористого серебра взвешивают. По количеству хлористого серебра высчитывают количество хлората. Молекула  $\text{AgCl}$  соответствует молекуле  $\text{KClO}_3$ .

### Открытие хлоратов в пыли помещений

Для открытия бертолетовой соли в пыли рабочих помещений кладут в разных местах листы глянцевитой бумаги определенного размера, оставляют их на сутки, пыль сметают, взвешивают и с ней проводят качественные и количественные испытания на хлораты, как выше описано.

### АЗОТИСТОКИСЛЫЕ СОЛИ (НИТРИТЫ)

В военное время<sup>4</sup>, вследствие временных затруднений в получении поваренной соли, на рынках из-под полы, наряду с другими

<sup>1</sup> *H. Hildebrand, Zum Nachweis von Chloraten im Harn. Vierteljahrschr. f. ger. Med. u. off. Snitätsw., 32, 81, 1906.*

Надо, к сожалению, констатировать, что часто больницы не сохраняют и не посылают на исследование рвотных извержений и мочи. Такая мера не только бы устранила во многих случаях сомнения в постановке диагноза отравления, но и дала бы судебным органам возможность решить вопрос о наличии в данном случае отравления.

<sup>2</sup> Призывают к бдительности попытки получать  $\text{CaCl}_2$  (*Calcium chloratum*) из технического хлорида кальция, часто содержащего хлорат (Фармация, № 3, стр. 32, 1944).

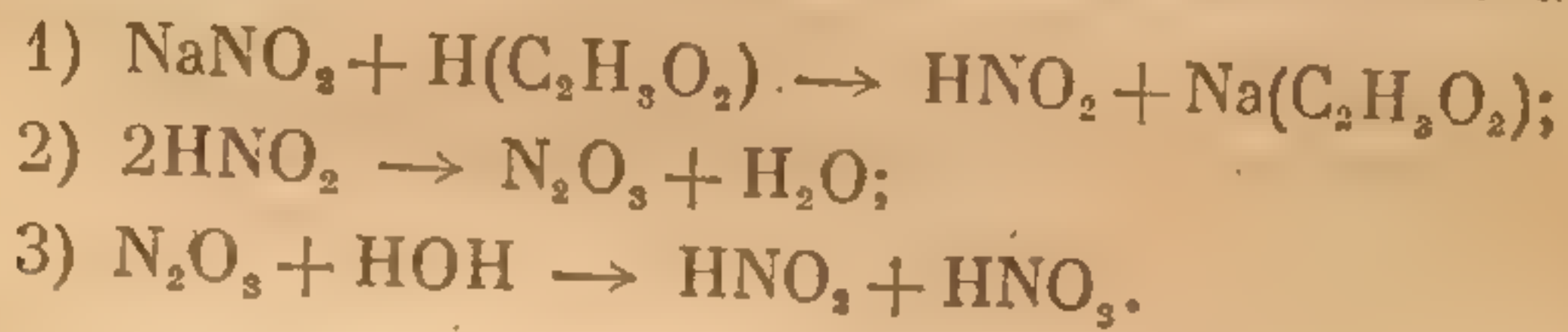
<sup>3</sup> *J. Rambousek, Gew. vergift., 57, 1911.*

<sup>4</sup> Война 1914 — 1920 гг. и Великая отечественная война.



солями (поваренная соль с 10—15% сульфата натрия, хлорид калия и др.), часто продавался нитрит натрия, что вызывало много случаев смертельных отравлений, преимущественно детей и стариков. При исследовании делается водное извлечение из стенок желудка и его содержимого (иногда из печени) и производится нижеописанная реакция (I).

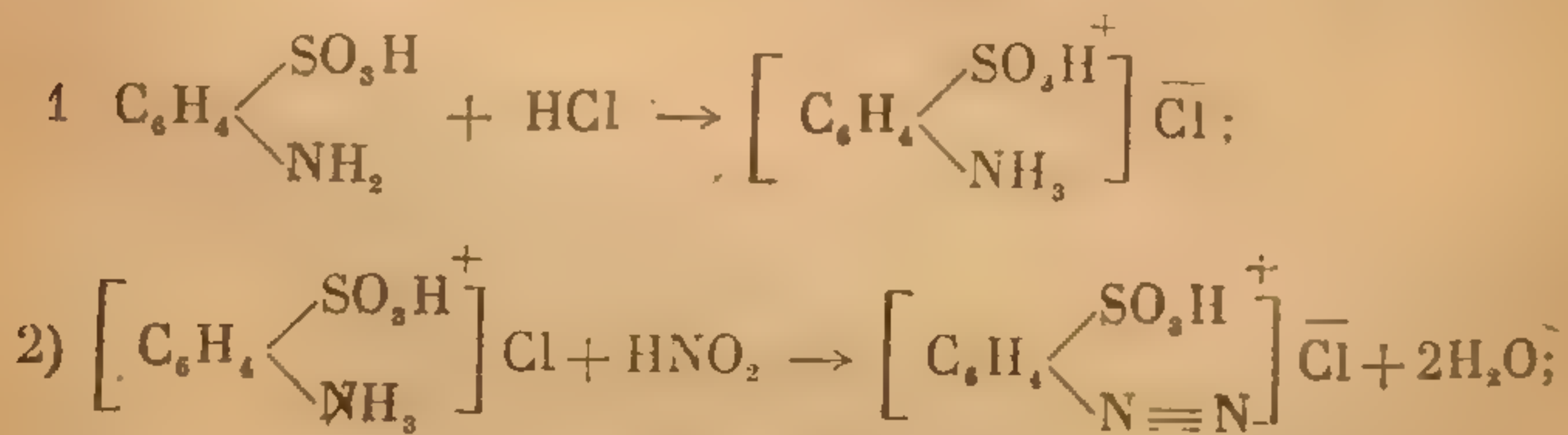
При получении очень интенсивной реакции (резкое образование азокраски и даже ее осадка) отпадает сомнение в наличии нитрита (иногда при подкислении желудочного содержимого и даже при вскрытии трупа ощущается запах окислов азота). Количественное определение подтвердит, что нитриты были введены в желудок и вызвали отравление. При наличии лишь слабой реакции (следов) (реакция I) изменяется ход исследования: применяется менее чувствительный метод, отгонка из нитритов, содержащихся в исследуемом объекте азотистой кислоты в виде окислов азота (II):



Это делается в предупреждение возможности нахождения следов нитритов, распространенных почти всюду: в слюне<sup>1</sup>, частях растений, например, в свежей капусте, в земле, а следовательно, и пыли<sup>2</sup>. Это должно вести к осторожности в заключении. Необходима доставка образца соли, примененной в семье погибшего.

### I. Исследование водного извлечения

а) К части извлечения прибавляют растворы сульфаниловой кислоты (или р-нитроанилина) и соляной кислоты и взбалтывают. Спустя 10 минут подщелачивают едким натром и прибавляют свежеприготовленный раствор бетанафтола в едком натре: оранжево-красное окрашивание (или осадок).



<sup>1</sup> А. Степанов, Разложение нитритов в организме в связи с нахождением в нем нитритов, 31, 1902.

А. Степанов, Arch. exper. Pathol. u. Pharm., 47, 411, 1902.

<sup>2</sup> Следы азотистой кислоты (окислов азота) всегда находятся в воздухе лабораторий. Поэтому необходима особая осторожность и постановка «слепого опыта».

3) [

б) Д  
К ча  
темнокра  
вание. С  
находятс  
их, много  
ному опре  
центрации

Приго  
в 150 см<sup>3</sup>  
в 20 см<sup>3</sup> в  
кислоты. I

Ход р

1) С

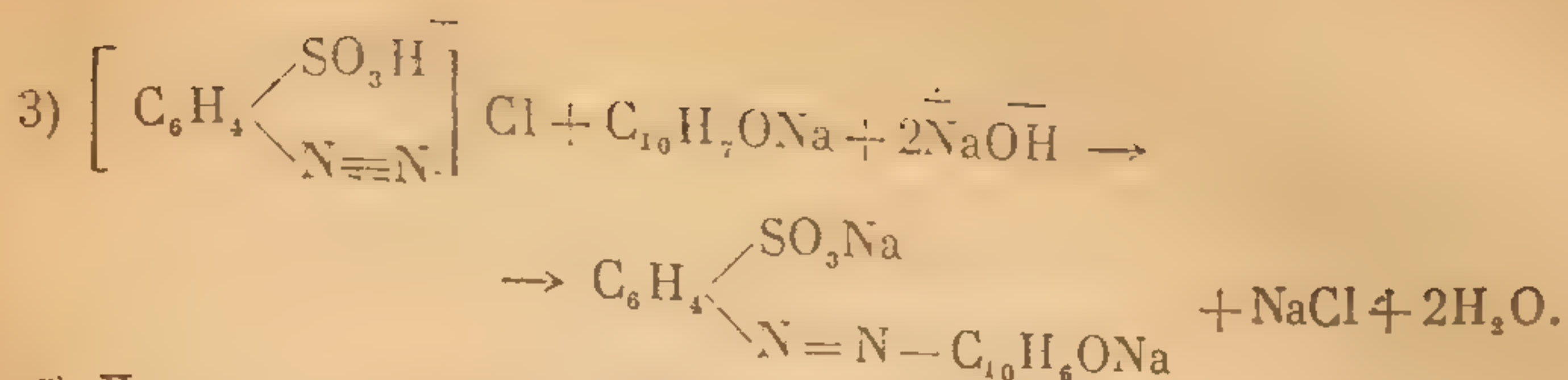
сульфани

2) С<sub>6</sub>Н

Водную  
щим холод  
едкого нат  
и, пропуска  
ангидрид а  
С пере  
1. Реак  
2. Част

<sup>1</sup> Видон  
2, 347). (Реф  
Ср. А. С  
Количествен  
<sup>2</sup> Наблю  
дания следов  
<sup>3</sup> Кислот  
нитратов, та



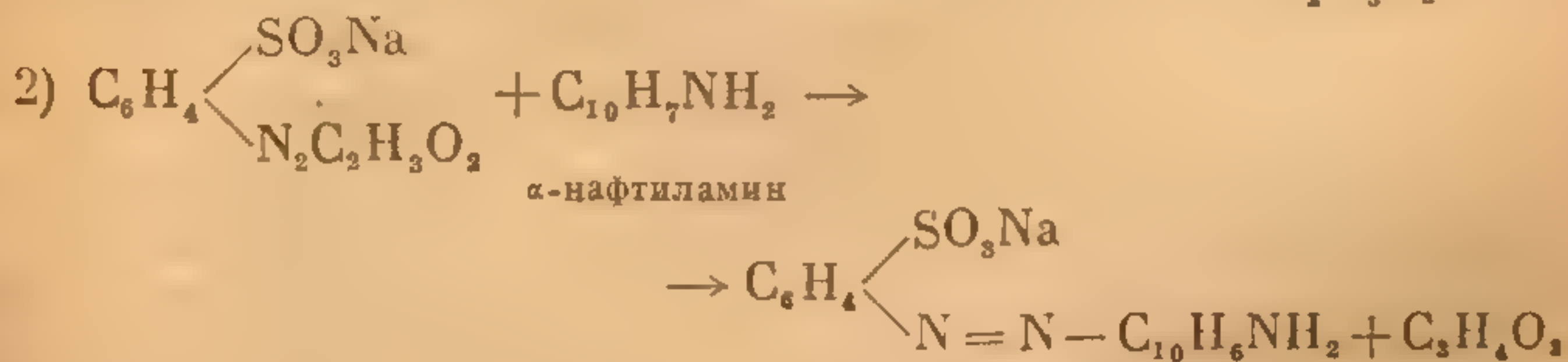
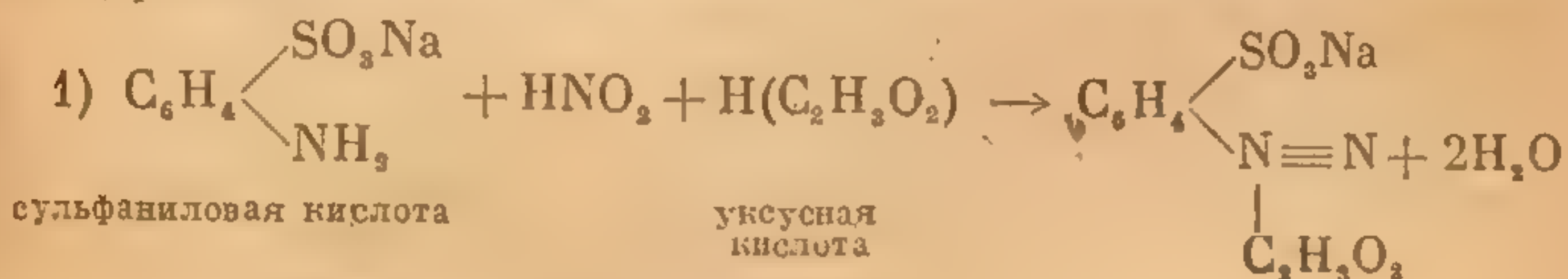


б) Другая вариация образования азокраски.

К части жидкости прибавляют реактивы Грисса<sup>1</sup>: появляется темнокрасное (с образованием осадка), красное или розовое окрашивание. Степень окраски дает возможность приблизительно судить, находятся ли в исследованной жидкости лишь следы нитритов, мало их, много и т. д. и в зависимости от этого подготовить к количественному определению стандартные растворы большей или меньшей концентрации.

Приготовление реакции Грисса: 1) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 см<sup>3</sup> разведенной уксусной кислоты; 2) 0,1 г  $\alpha$ -нафтиламина растворяют в 20 см<sup>3</sup> воды, раствор фильтруют, смешивают со 150 см<sup>3</sup> разведенной уксусной кислоты. Перед употреблением смешивают равные объемы обоих растворов<sup>2</sup>.

Ход реакции:



## II. Перегонка водного извлечения

Водную вытяжку помещают в колбочку, соединенную с нисходящим холодильником, конец которого опущен в разведенный раствор едкого натра. Вытяжку подкисляют разведенной уксусной кислотой<sup>3</sup> и, пропуская из аппарата Киппа ток угольного ангидрида, отгоняют ангидрид азотистой кислоты.

С перегонкой делают:

1. Реакции а или б.

2. Часть дестиллята подкисляют и прибавляют раствора иодистого

<sup>1</sup> Видоизменение его см. L. Hlosvay (Bull. Soc. chim. de Paris, 3 serie, 2, 347). (Реферат Zschr. f. anal. Chemie, 32, 222.)

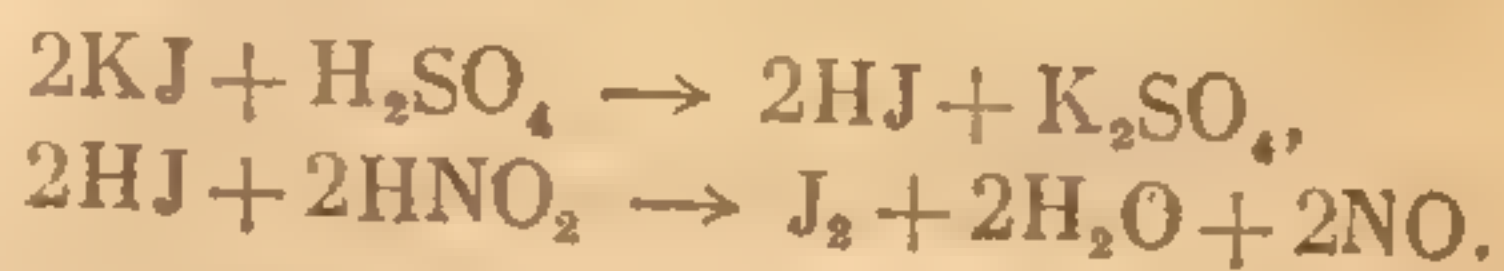
Ср. А. Stepanow, Arch. exper. Path. u. Pharm., 47, 411 (1902); Тредвел, Количественный анализ.

<sup>2</sup> Наблюдают, не произойдет ли порозовение раствора вследствие попадания следов азотистой кислоты, например, из воздуха.

<sup>3</sup> Кислота берется «слабая», чтобы не выделить азотную кислоту из нитратов, так как далее  $\text{HNO}_3$  может восстановиться в  $\text{HNO}_2$ .



калия, подкисленного разведенной серной кислотой и смешанного с крахмальным клейстером<sup>1</sup>; при наличии азотистой кислоты тотчас же получается синее окрашивание:



### III. Исследование твердой соли

1. К твердой соли прибавляют уксусной кислоты: выделение окислов азота в виде оранжевых удушливых паров.
  2. Делают реакции I (а или б) на азокраску.
  3. Делают реакцию II, 2 (выделение пода).
  4. Определяют, есть ли ионы Cl (наличие поваренной соли).
  5. Производят реакции на ионы Na и K.
    - а) На ионы натрия—образованием пиросурьмянокислого натрия. К раствору соли прибавляют раствор пиросурьмянокислого калия ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ): кристаллический осадок.
    - б) На ионы калия—образованием комплексной соли  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . К 1—2 см<sup>3</sup> 5—10% раствора сульфата (или нитрата) кобальта прибавляют 5—6 см<sup>3</sup> испытуемого раствора соли (при нахождении нитрита предыдущими реакциями добавляется в избытке 30% раствор  $\text{NaNO}_2$ ) и уксусная кислота до ясно кислой реакции. При содержании K жидкость мутится, образуется осадок.
- Положительный результат реакции 5б и реакции 4 говорит за наличие хлористого калия (яд).

### [ Количественное определение нитритов

Для определения малых количеств азотистой кислоты удобен *калориметрический* метод. Для приготовления стандартных растворов пользуются *азотистокислым серебром* ( $\text{AgNO}_2$ ). Раствор азотнокислого серебра смешивают с раствором азотистокислого натрия<sup>2</sup> ( $\text{NaNO}_2$ ), выделившийся *кристаллический* осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, перекристаллизовывают из *горячей воды*<sup>3</sup> и высушивают в *темноте* в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Отвешивают 0,4050 г, растворяют в горячей воде, прибавляют 0,2—0,3 г хлористого натрия и разводят водой до 1 л. 100 см<sup>3</sup> отстоявшегося раствора помещают в литровую колбу и снова разводят водой до 1 л. 1 см<sup>3</sup> последнего раствора содержит 0,01 мг  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Из этого раствора готовят разведенные стандартные растворы с различным содержанием  $\text{N}_2\text{O}_3$  в объеме, одинаковом с испытуемой жидкостью. Прибавляют одинаковые количества реактива Грисса и сравнивают окраску испытуемой жидкости с окраской стандартных растворов<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Нужно убедиться, что сам иодистый калий не вызывает при подкислении посинения крахмального клейстера вследствие содержания в KJ соли иодноватой кислоты ( $\text{KJO}_2$ ).

<sup>2</sup> Азотистокислый натрий не должен содержать хлоридов и карбонатов.

<sup>3</sup> Употребляемую воду испытывают, не содержит ли она следов нитритов.

<sup>4</sup> *Тредвел*, Количественный анализ.

Применение  
сок (диазо-  
ние руки.  
Поступи

преимущественно  
некоторых  
ления<sup>2</sup>. Пр  
ными слиз  
дит в азот  
Следовател  
к действию

При все  
в виду, что  
рта, носа и  
тельных ор  
ляются в  
образуются  
в лаборато  
в работе и  
определения

Определени

Окись  
двуокись аз

Азотис  
азотистую к

Двуок

Определе

<sup>1</sup>  $2\text{HNO}_2$ —

<sup>2</sup> К. В. Ле  
кий учебник п  
J. Ramboi  
<sup>3</sup> А. Степа  
от нахождения

А. Stepano  
<sup>4</sup> А. Masso  
нитритов и сам  
<sup>5</sup> Поэтому д  
и азотистой ки  
<sup>6</sup> На стр.  
и азотистой к  
кислоты (перечи



## Токсикологическое значение

Применение азотистокислого натрия при приготовлении азокрасок (дiazотировании) делает возможным поступление его в посторонние руки, в связи с чем создается возможность отравлений.

Поступление азотистого ангидрида ( $N_2O_3$ ) и других окислов азота<sup>1</sup>, преимущественно двуокиси азота ( $NO_2$ ), в воздух помещений при некоторых производствах может вызвать профессиональные отравления<sup>2</sup>. При соприкосновении с водой (а следовательно, и с влажными слизистыми оболочками людей) двуокись азота ( $NO_2$ ) переходит в азотную и азотистую кислоты:  $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ . Следовательно, действие окислов азота и, в частности,  $NO_2$ , сводится к действию азотной и азотистой кислот.

При всех исследованиях на нитриты (и окислы азота) следует иметь в виду, что следы нитритов могут находиться на слизистых оболочках рта, носа и во многих внутренних органах<sup>3</sup>. Далее в пищеварительных органах деятельностью бактерий нитраты пищи восстанавливаются в нитриты<sup>4</sup>. Следы окислов азота (азотистого ангидрида) образуются также при горении, что обуславливает их присутствие в лабораторном воздухе. Все это требует большой осторожности в работе и заключениях и создает необходимость количественного определения.

### Определение окислов азота в воздухе ( $NO$ , $N_2O_3$ , $NO_2$ ) (стр. 178)

Окись азота  $NO$ , соединяясь с кислородом воздуха, дает двуокись азота:



Азотистый ангидрид  $N_2O_3$ , соединяясь с водой, дает азотистую кислоту:



Двуокись азота дает азотную и азотистую кислоты:



Определение азотной кислоты было уже рассмотрено (стр. 177)<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>  $2HNO_2 - H_2O \rightleftharpoons N_2O_3$ ,  $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$ ,  $NO + O \rightarrow NO_2$ ,  
 $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ .

<sup>2</sup> К. В. *Lehmann* и *Hasegawa*, Arch. Hyg., 77, 323, 1913. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 173, 1923.

<sup>3</sup> *J. Rambousek*, Gew. Vergift., 42, 1191.

<sup>4</sup> А. Степанов, Разложение иодистого калия в организме в зависимости от нахождения в нем нитритов, стр. 31—45 и 55—58, 1901.

<sup>5</sup> *A. Stepanow*, Arch. exper. Path. u. Pharm., 4, 411, 1902.

<sup>6</sup> А. Masson, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt, 18, 1, 1901. Следы нитритов и сами по себе могут содержаться в растительной пище.

<sup>7</sup> Поэтому действие на организмы окислов азота сводится к действию азотной и азотистой кислот (*Lehmann*, Arch. Hyg., 77, 323, 1901).

<sup>8</sup> На стр. 178 рассмотрено количественное определение суммы азотной и азотистой кислот. Разница между этой суммой и количеством азотистой кислоты (перечисленной на азотную кислоту) и дает количество азотной кислоты.



## Определение азотистой кислоты в воздухе

Определенный объем воздуха медленно протягивается (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора через поглотитель (стр. 265).

Определение азотистой кислоты реактивом Грисса<sup>1</sup> (стр. 187).

## ФТОРИСТЫЕ СОЛИ—ФТОРИДЫ ( $\text{NaF}$ , $\text{NaHF}_2$ , $\text{CaF}_2$ )<sup>2</sup>

### Открытие

Мелко измельченные внутренности, содержимое желудка и т. д. подщелачивают избытком едкой извести<sup>3</sup>, смачивают раствором азотно-



Рис. 15. Разъедание стекла  $\text{HF}$ .

кислого аммония, высушивают и прокаливают до полного сжигания. С золой, обработанной дистиллированной водой и засушенной, производят испытание на фтор—1 и 2<sup>4</sup>.

1. Часть остатка в платиновом тигле обливают небольшим количеством концентрированной серной кислоты, тигель быстро закрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском (или парафином). Местами слой воска (парафина) удаляют, например, путем написания чего-либо острием. Тигель оставляют стоять в течение суток, удаляют слой воска и наблюдают полученную «выжженную» надпись (рис. 15).

2. Часть остатка помещают в пробирку, приливают концентрированную серную кислоту. В отверстие пробирки держат стеклянную палочку с каплей воды<sup>5</sup>: капля мутится вследствие выделения

<sup>1</sup> При этом определяется половина ( $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ).

<sup>2</sup> Сама фтористоводородная кислота является одним из самых «едких» веществ и может служить орудием отравлений, но, понятно, она не сохраняется при действии на организм и другие вещества, а переходит в соли, которые являются объектом исследования. Соль  $\text{NaHF}_2$  дает в растворе кислую реакцию.

<sup>3</sup> При отсутствии химически чистой извести объект подщелачивают едким натром, сжигают, золу смешивают с раствором хлористого кальция, кипятят, охлаждают, отфильтровывают осадок (как в количественном анализе), промывают дистиллированной водой (до нейтральной реакции), сжигают осадок вместе с фильтром и с золой поступают, как описано (реакции 1 и 2).

<sup>4</sup> Необходим «слепой опыт». Все реактивы в тех же количествах, как и в опыте, обрабатывают в той же фарфоровой чашке, в которой будет происходить выпаривание. По высушивании остаток прокаливают и испытывают на фтор.

<sup>5</sup> Или осторожно смачивают верхнюю часть пробирки (в виде какой-либо фигуры).

кремнев  
(кремни  
Пар  
пропус  
пскрива

Набл  
натрием,  
лениям<sup>2</sup>  
Фтори  
садов ( $\text{Ca}$   
реакцию  
на рынки  
фаты для  
отравлен  
Приме  
продукто  
ному хим  
натрия в

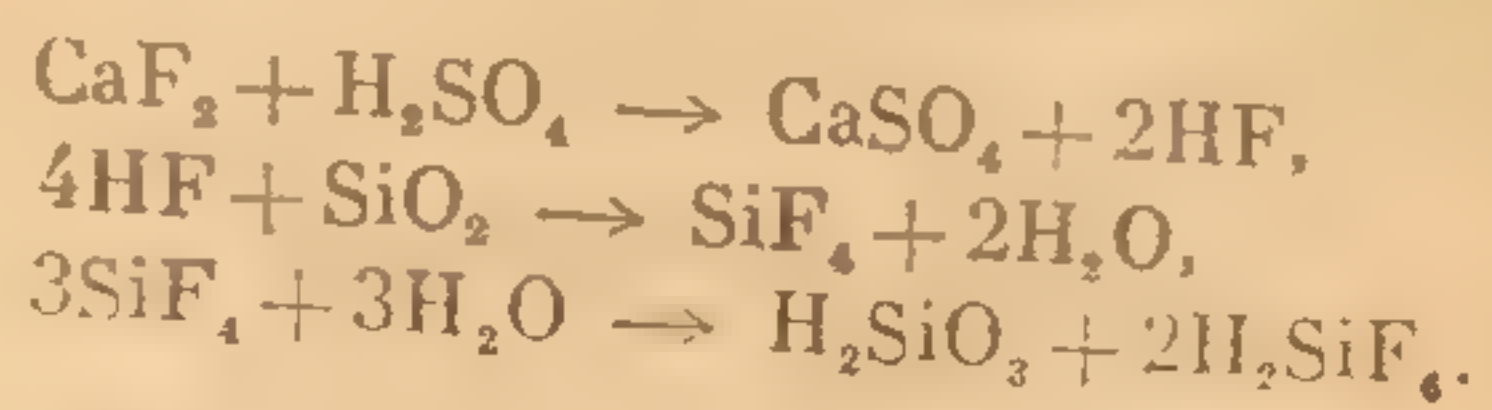
От  
25 г из  
чашке с до  
озоляют пр  
тигель. О

<sup>1</sup> Herber  
<sup>2</sup> Набл  
натрием, на  
(судебнохим  
и людей пор  
Отмечен  
1938 г.) под  
и в отрубях  
<sup>3</sup> Отравл  
миниевых за  
То же  
Отравлен  
6693 (1942).  
В мон  
жена токсин  
(чувствительн



премеси и кислоты из образующегося летучего фтористого кремния (кремний из силиката стекла).

Пары фтористого кремния можно при помощи стеклянной трубки пропустить в другую влажную пробирку; при этом стенки пробирки покрываются выделенной кремнекислотой:



### Токсикологическое значение

Наблюдались случаи смещения фтористого натрия с хлористым натрием, порошком для печения<sup>1</sup> и т. д., что вело к смертельным отравлениям<sup>2,3,4</sup>.

Фтористый кальций, применяемый для борьбы с вредителями садов ( $\text{CaF}_2$ ) или в виде комплексной соли  $\text{CaF}_2 \cdot \text{HF}$  (имеющей кислую реакцию на лакмус) во время Отечественной войны, часто поступал на рынки и продавался под видом двууглекислой соды. Суперфосфаты для удобрения, содержащие фториды, являлись причиной отравления скота на пастбищах.

Применение фтористого натрия для консервирования пищевых продуктов запрещено всеми законодательствами; в связи с этим судебному химику может быть предложена задача открытия фтористого натрия в мясных продуктах, консервах и т. п.

### Открытие фтористых солей в пищевых продуктах

25 г измельченного мяса или консервов смешивают в платиновой чашке с достаточным количеством известкового молока, высушивают, солят прокаливанием, остаток растирают и помещают в платиновый тигель. Остаток смачивают тремя каплями воды и прибавляют 1 см<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Herber, B. Baldwin, Journ., Amer. chem. Soc., 21, 517.

<sup>2</sup> Наблюдались случаи преступного отравления животных фтористым натрием, найденным непосредственно в виде включений в содержимом желудка (судебнохимическое отделение Государственного института судебной медицины), и людей порошком от насекомых (Московская городская экспертиза).

Отмечен случай преступного отравления людей (трактористов МТС—1938 г.) подмесью к муке фтористого натрия; фторид натрия был найден в хлебе и в отрубях.

<sup>3</sup> Отравление скота травой (содержащей соли фтора) в окрестностях алюминиевых заводов (H. Cristiani, C. r. Soc. biol., 26, 388).

То же наблюдалось вокруг суперфосфатных заводов.

Отравление фтором около суперфосфатных заводов, Chemic. Abstr., 36, 6693 (1942).

<sup>4</sup> В монографии Н. В. Попова «Токсикология фтора» весьма подробно изложена токсикология фтора и реакции его судебномедицинского открытия (чувствительность—0,25 мг фтора в пробе).



концентрированной серной кислоты. Тотчас же по добавлении серной кислоты тигель ставят на асбестовую пластинку, покрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском с надаранной подписью. Для охлаждения на часовое стекло кладут кусочек льда.

Тигель осторожно нагревают и затем наблюдают произведенное на стекле разъедание.

### Открытие следов фтористого водорода в воздухе

Следы фтористого водорода в воздухе, кроме помещений самого его производства, могут быть в мастерских по гравировке стекла, при разложении фосфоритов серной кислотой вследствие содержания в них некоторого количества фтористого кальция ( $\text{CaF}_2$ )<sup>1</sup>. Такие производства могут обуславливать вредное влияние на растительность в окрестностях этих заводов<sup>2, 3</sup>, что может быть предметом судебного дела. Необходимо иметь в виду широкое распространение следов фтористых солей в природе.

Для открытия  $\text{HF}$  в воздухе определенное количество последнего (100—200 л) просасывают при помощи аспиратора (стр. 267) через каучуковые трубки, непосредственно опущенные в разведенное известковое молоко<sup>4</sup> (2—3 промывных склянки). По окончании пропускания содержимое склянок с известковым молоком выпаривают досуха, остаток прокалывают и в нем открывают фтор, как описано в общем ходе исследования.

### Колориметрическое определение фтористого водорода<sup>5</sup>

В основу метода положена реакция образования комплексной соли  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  при действии иона фтора на родановое железо. Окраска раствора обуславливается наличием избытка роданового железа; таким образом, по мере увеличения концентрации иона фтора окраска раствора роданового железа делается слабее.

**Реактивы.** 1. Стандартный раствор: готовится путем растворения в мерной колбе 0,2100 г  $\text{NaF}$  в 1 л дистиллированной воды; 1 см<sup>3</sup> этого раствора содержит количество фтора, соответствующее 0,1 мг  $\text{HF}$ .

2. 10% раствор  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

3. 0,05% свежеприготовленный спиртовый раствор  $\text{FeCl}_3$ .

**Забор проб воздуха.** Воздух, исследуемый на содержание фтористого водорода, просасывается со скоростью до 100 л в час через 3 сое-

<sup>1</sup> См. J. Rambousek, Gew. Vergift., 216, 1911; Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 165, 1923.

<sup>2</sup> Аналогично действию хлористого водорода, сернистого ангидрида и т. д.

<sup>3</sup> Большое количество фтористых солей, поступающих в растения в окрестностях заводов по обработке фтора, может повести к хроническому заболеванию скота.

<sup>4</sup> Берется химически чистая известь, вполне растворимая в уксусной кислоте. С тем же количеством извести, какое применяется для исследования, делается «слепой опыт» (без пропускания воздуха).

<sup>5</sup> Описание определения принадлежит И. С. Прешевской.

длинные  
до 15 см  
Параф

чистые, су  
фу и их ви  
ного пара  
бок не за

Исследо

стандартн

вой пробир

«слепого о

и предназн

рованной

Из равн

раствор ро

В пробир

по 1 см<sup>3</sup> ре

из поглоти

реактива во

взбалтываю

Чувствит

Вычислен

воздуха рав

где a, b, c—

найденные в

и третьего

объем анализ

Специфич

реагирующие

ристый компл

железом; 3) те

КРИ

Кремнефтор

странах Запад

и дезинфекции

насекомыми, ч

<sup>1</sup> Н. Lühring

ния. Ход открыт

в маленькой проб

0,05 мг. При мето

положительную р

автор доказал нали

как  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (А. С

13 Судебная химия



дманных в стик парализированных поглотителя, в которые налито по 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Парафинирование поглотителей производится следующим образом: чистые, сухие поглотительные трубки подогревают в сушильном шкафу и их внутреннюю поверхность обливают тонким слоем расплавленного парафина. Надо следить, чтобы отверстия поглотительных трубок не затягивались пленкой парафина.

**Исследование проб.** В ряд колориметрических пробирок наливают стандартный раствор фторида натрия в количествах от 0,1 см<sup>3</sup> в первой пробирке до 0,9 см<sup>3</sup> в последней; одну пробирку оставляют для «слепого опыта». Объем жидкости во всех пробирках, в том числе и предназначенной для «слепого опыта», доводят до 10 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

Из равных объемов реактивных растворов 2 и 3 готовят реактив—раствор роданового железа кровавокрасного цвета.

В пробирку, подготовленную для определения проб, наливают по 1 см<sup>3</sup> реактивного раствора и к нему прибавляют 10 см<sup>3</sup> пробы из поглотительной трубки. Одновременно прибавляют по 1 см<sup>3</sup> реактива во все пробирки шкалы; все пробирки шкалы и пробы взбалтывают и через 20 минут производят сравнение окрасок.

Чувствительность метода—0,01 мг HF в 10 см<sup>3</sup>.

**Вычисление результатов.** Количество фтористого водорода в 1 л воздуха равно (в миллиграммах):

$$\frac{1,5(a+b+c)}{L}$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ —количества фтористого водорода (в миллиграммах), найденные в 10 см<sup>3</sup> пробы соответственно из первого, второго и третьего поглотителя; 1,5—коэффициент для пересчета на весь объем анализируемой жидкости;  $L$ —литраж пропущенного воздуха.

**Специфичность метода.** На изменение окраски влияют: 1) щелочи, реагирующие с ионом железа; 2) кислоты, разлагающие железифтористый комплексный ион или вступающие в реакцию с хлорным железом; 3) те соли, которые вступают в реакцию с ионом фтора.

### КРЕМНЕФТОРИСТЫЕ СОЛИ, ФТОРОСИЛИКАТЫ (КРЕМНЕФТОРИСТЫЙ НАТРИЙ $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )

Кремнефтористая кислота (монтанин) применяется в некоторых странах Запада при процессах брожения для консервирования и дезинфекции, а кремнефтористый натрий—для борьбы с домашними насекомыми, что неоднократно вело к смещениям и отравлениям<sup>1</sup>.

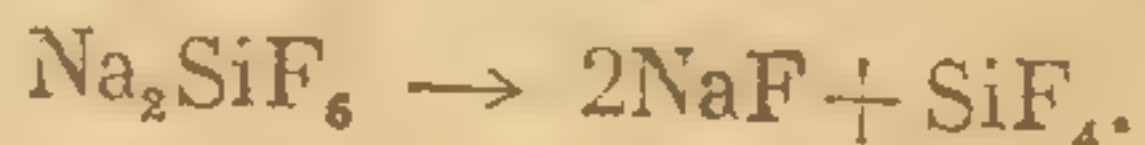
<sup>1</sup> Н. Lührling (Chem. Zeit., 60, 593) приводит случай смертельного отравления. Ход открытия: разложение золы концентрированной серной кислотой в маленькой пробирке; выделение  $\text{SiO}_2$  в маленькой капле. Чувствительность—0,05 мг. При методе разжидания стекла чувствительность до 0,2 мг. Печень дала положительную реакцию, желудок и кишечник—отрицательную. Реакцией автор доказал наличие фторидов (кремнекислоты из стекла), а не фторосиликатов, как  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . (А. Степанов).



При выпаривании свободной кремнефтористой кислоты она разлагается на свои составные части:



Сухие кремнефтористые соли разлагаются при нагревании на фтористую соль и фтористый кремний:

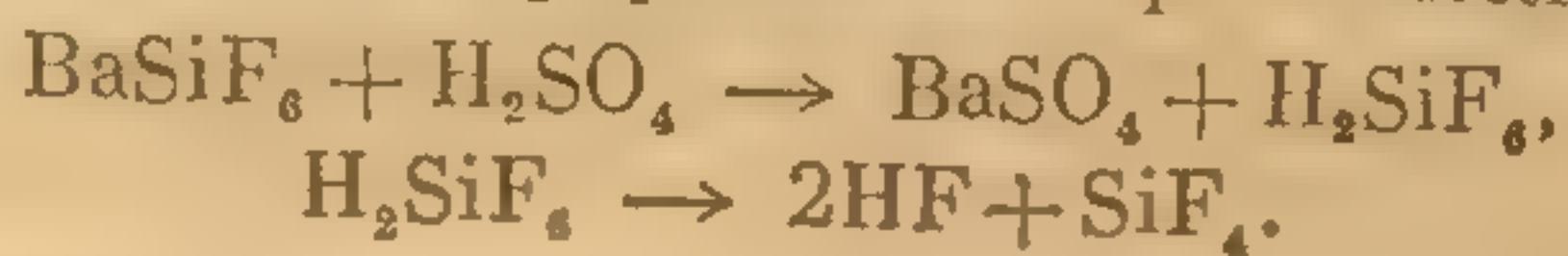


Из солей трудно растворимы  $\text{BaSiF}_6$  (1: 3731 при 17°) и  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1: 833 при 17°).

### Реакции

1. К раствору кремнефтористой соли прибавляют хлористого бария. Кристаллический осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

2. Сухую соль (кремнефтористый барий) помещают в платиновый тигель и обливают концентрированной серной кислотой:



Разъедание стекла (стр. 190) укажет на наличие HF.

Помутнение поднесенной на палочке капли воды<sup>1</sup>— $\text{SiF}_4$ :



3. Добавление к раствору соли *едкого натра* вызывает выпадение осадка кремнекислоты:  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NaOH} = 6\text{NaF} + \text{Si(OH)}_4$ <sup>2</sup>.

## ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

### Открытие

Водную вытяжку подкисляют *разведенной* серной кислотой и повторно извлекают эфиром<sup>3</sup>. Эфирную вытяжку фильтруют через сухой фильтр, испаряют и остаток растворяют в 2—5 см<sup>3</sup> воды; раствор профильтровывают в случае надобности и производят реакции на щавелевую кислоту.

1. К части раствора прибавляют аммиак до слабо щелочной реакции и насыщенного раствора сернокислого кальция ( $\text{CaSO}_4$ ): полу-

<sup>1</sup> Воспроизведение реакции в *платиновом* тигле: в стеклянной пробирке образование фтористого кремния может быть при наличии фторидов).

<sup>2</sup> Реакция не применима при кислой реакции соли (наличии  $\text{NaHF}_2$ ):

1)  $\text{NaHF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{HF}$ ;

2)  $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

3)  $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$  (следы в растворе);

4)  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$ .

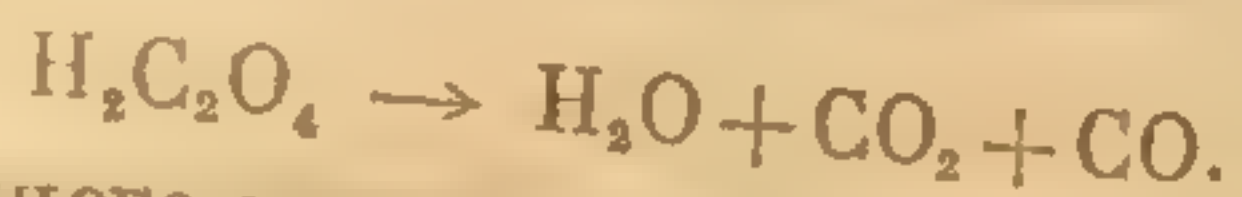
<sup>3</sup> До тех пор, пока по испарении эфира на часовом стеклышке не будет получаться остаток.



чается осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но легко растворяющийся в соляной кислоте.

При стоянии в течение нескольких часов (при слабом подкислении уксусной кислотой) осадок принимает кристаллический вид. Под микроскопом кристаллы, часто октаэдры, имеют характерный вид почтовых конвертов, которые сравнивают с кристаллами приготовленного препарата щавелевокислого кальция.

2. При нагревании сухой щавелевокислой соли с концентрированной серной кислотой выделяются  $\text{CO}_2$  (подносят на палочке каплю известковой воды: помутнение) и  $\text{CO}$  (зажигают: горит голубым пламенем).



Для количественного определения осадок щавелевокислого кальция, полученный количественно, прокалывают во взвешенном тигле, взвешивают остаток  $\text{CaO}$  и вычисляют количество  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ <sup>1</sup>.

Для объемного определения осадок на фильтре щавелевокислого кальция растворяют при помощи горячей разведенной серной кислоты, фильтр промывают разведенной серной кислотой, фильтрат разбавляют горячей водой и количество щавелевой кислоты определяют титрованием  $\frac{n}{10}$  раствором марганцовокислого калия при нагревании до  $80^\circ\text{C}$ .

### Токсикологическое значение

Отравления щавелевой кислотой часто кончаются смертью<sup>3</sup>. Имея техническое применение при крашении, для обесцвечивания материала при фабрикации соломенных шляп и т. д., являясь более или менее доступной, щавелевая кислота может служить для умышленных отравлений; возможно и смешение ее с неядовитыми веществами.

С другой стороны, надо принять во внимание, что щавелевокислые соли (оксалаты) в небольших количествах сильно распространены в растительном мире<sup>4</sup> и являются естественным продуктом обмена веществ в животном организме<sup>5</sup>. Поэтому открытие следов щавелевой кислоты не имеет токсикологического значения; количественное определение ее является необходимым.

### БОРНАЯ КИСЛОТА (И ЕЕ СОЛИ)

#### Открытие

Водное извлечение горячей водой (или мочу) подщелачивают содой и выпаривают досуха. Остаток смачивают разведенной серной кислотой и извлекают алкоголем.

<sup>1</sup> Тредвел, Количественный анализ.

<sup>2</sup> Объемное определение см. Тредвел, Количественный анализ.

<sup>3</sup> Смертность 58%. Наименьшая смертельная доза—5 г. *Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 397, 1924.*

<sup>4</sup> Особенно богаты оксалатами бобы, шпинат, щавель и огурцы.

<sup>5</sup> Количество щавелевой кислоты в моче при нормальных условиях—около 0,01 г в сутки.



## Реакции

1. Алкогольное извлечение при зажигании горит пламенем с зеленой каймой.

2. Раствор подщелачивают, затем подкисляют разведенной соляной кислотой и смачивают им куркумовую бумажку: по высыхании бумажка принимает красное окрашивание, переходящее от аммиака в темносинее.

3. Часть раствора подщелачивают, затем подкисляют уксусной кислотой, смешивают с алкогольным раствором куркумина<sup>1</sup> и выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане: появляется розовое окрашивание остатка.

## Количественное определение

Водную вытяжку нейтрализуют содой, выпаривают, остаток прокаливают, золу обрабатывают разведенной соляной кислотой и нагревают до удаления угольного ангидрида. К раствору прибавляют метилоранж<sup>2</sup> и титруют соляную кислоту едким натром до желтого окрашивания. Затем прибавляют глицерина<sup>3</sup>, в качестве индикатора—фенолфталеина<sup>4</sup> и титруют борную кислоту  $\frac{n}{10}$  раствором едкого натра до появления розового окрашивания. Затем добавляют снова глицерина и наблюдают, не исчезает ли розовое окрашивание. При исчезании окрашивания титруют далее до его появления<sup>5</sup>. Титр  $\frac{n}{10}$  едкого натра устанавливается вышеприведенным способом по приготовленному  $\frac{n}{10}$  раствору борной кислоты. Последняя получается многократной перекристаллизацией продажной борной кислоты и сушением в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса.

## Токсикологическое значение

Борная кислота и ее соли имеют судебнохимическое значение, так как запрещены для консервирования пищевых продуктов. Гадамер<sup>6</sup>

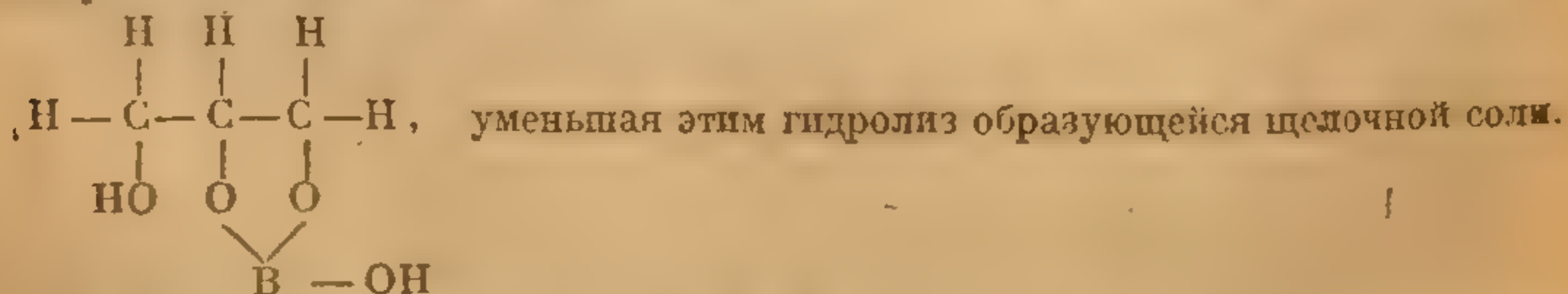
<sup>1</sup> При отсутствии готового раствора извлекают куркумовую бумажку 2—3 см<sup>3</sup> алкоголя.

<sup>2</sup> Приготовление раствора метилоранжа—см. Тредвел, Количественный анализ.

<sup>3</sup> Глицерин часто имеет кислую реакцию и должен быть точно нейтрализован. Приблизительно на 0,5 г борной кислоты прибавляют 50 г глицерина.

<sup>4</sup> Берется 1% алкогольный раствор.

<sup>5</sup> Глицерин переводит борную кислоту в кислый эфир, в одноосновную кислоту



G. Jörgensen, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmitteln, 9, 339; Zschr. angew. Chemie, 5, 1897.

<sup>6</sup> Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 96, 1924.



указывают на случаи острых и хронических отравлений борной кислотой<sup>1</sup>.

Вследствие значительного распространения следов борной кислоты в природе<sup>2</sup> имеет значение лишь нахождение заметных количеств ее.

**Частные случаи открытия борной кислоты. Открытие и количественное определение борной кислоты в мясе, консервах и т. д.**

50 г измельченного материала (или 100 см<sup>3</sup> мочи или молока) подщелачивают раствором едкого натра, выпаривают, высушивают и сжигают. Для открытия борной кислоты золу извлекают подкисленным алкоголем и поступают далее по общему ходу анализа (стр. 195).

Для количественного определения золу растворяют при помощи разведенной соляной кислоты, нагревают для удаления угольного ангидрида, по охлаждении разбавляют до 50 см<sup>3</sup> и титруют, как при количественном определении борной кислоты (стр. 196).

<sup>1</sup> E. A. Gushling (Chem. Zbl., II, 1098, 1930) приводит случай медицинского отравления борной кислотой: был впрыснут под кожу 1 л 4% раствора  $B(OH)_3$ ; смерть наступила через 7 дней.

<sup>2</sup> Например, Бертран и Агулон (G. Bertrand u. H. Agullon, Ann. chem., anal., 19, 211, 1914) нашли борную кислоту в различных продуктах. W. Partridge (Analyst, 52, 401) нашел борную кислоту в кофе, S. Tokay (Chem. Zbl., I, 3553, 1926)—в бобах (Япония)—5 мг на 100 г.



## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОДКИСЛЕННЫМ АЛКОГОЛЕМ

Настаиванием объекта с подкисленным алкоголем извлекаются органические вещества *кислотного характера*, вещества *нейтральной природы* (например, фенацетин) или со *слабыми основными свойствами* (например, кофеин) и имеющие наибольшее значение *соли алкалоидов*.

Удобство применения спирта заключается в его способности свертывать, переводить в нерастворимое состояние белки—главную составную часть большинства объектов, из которых приходится изолировать интересные вещества.

Хорошо измельченный объект <sup>1,2</sup> помещают в толстостенную колбу, смешивают с 96° спиртом, чтобы им были покрыты твердые части, и подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой<sup>3</sup>, прибавляя раствор ее в алкоголе.

Колбу взбалтывают, не закрывая пробкой, и спустя некоторое время, нужное для нейтрализации оснований (нужно иметь в виду, что в неводных растворах и в гетерогенной среде это требует большего времени, чем в воде), испытывают реакцию на лакмус. *Для этого каплю жидкости смешивают с каплей воды* (нейтральной реакции, стр. 29) и смесью смачивают синнюю лакмусовую бумажку.

Реакция должна быть *ясно кислой*, но без избытка кислоты.

Неплотно заткнув пробку (имея в виду возможность продолжения выделения некоторого количества угольного ангидрида), оставляют колбу на сутки в теплом месте (25—30°), часто взбалтывая.

Спустя сутки, убеждаются в сохранении жидкостью кислой реакции, затем спиртовую вытяжку сливают, заменяя ее новой порцией подкисленного спирта. В течение трех-четырех дней операцию повторяют три раза (точнее—до тех пор, пока несколько капель извлечения по выпариванию на часовом стекле не будут давать заметного остатка).

<sup>1</sup> При внутренностях—100—200 и более граммов.

<sup>2</sup> Открытие в растительных объектах, солях и воде см. ниже, стр. 201.

<sup>3</sup> Минеральные кислоты могут дать растворимые альбуминаты из белка. Кроме того, они могут при дальнейших манипуляциях производить *гидролиз* (разложение) некоторых алкалоидов, как, например, атропина и кокаина, представляющих сложные эфиры. Виннокаменная кислота *не должна быть* в избытке, чтобы не загрязнять ею извлечение хлороформом и т. п. Далее избыток кислоты благоприятствует переходу стрихнина в хлороформ при извлечении из кислого раствора (очистке) (наблюдение судебнохимического отделения Государственного института судебной медицины).



Далее жидкость сливают, остаток помещают на складчатый фильтр и промывают спиртом, который присоединяют к слитым вместе порциям вытяжки. Вытяжку профильтровывают и сгущают в вакууме<sup>1</sup> или в фарфоровой чашке на водяной бане, нагретой до температуры не выше 40°, до густоты сиропа. Сироп обрабатывают 96° (или, лучше, абсолютным) спиртом, приливая его по каплям, пере-

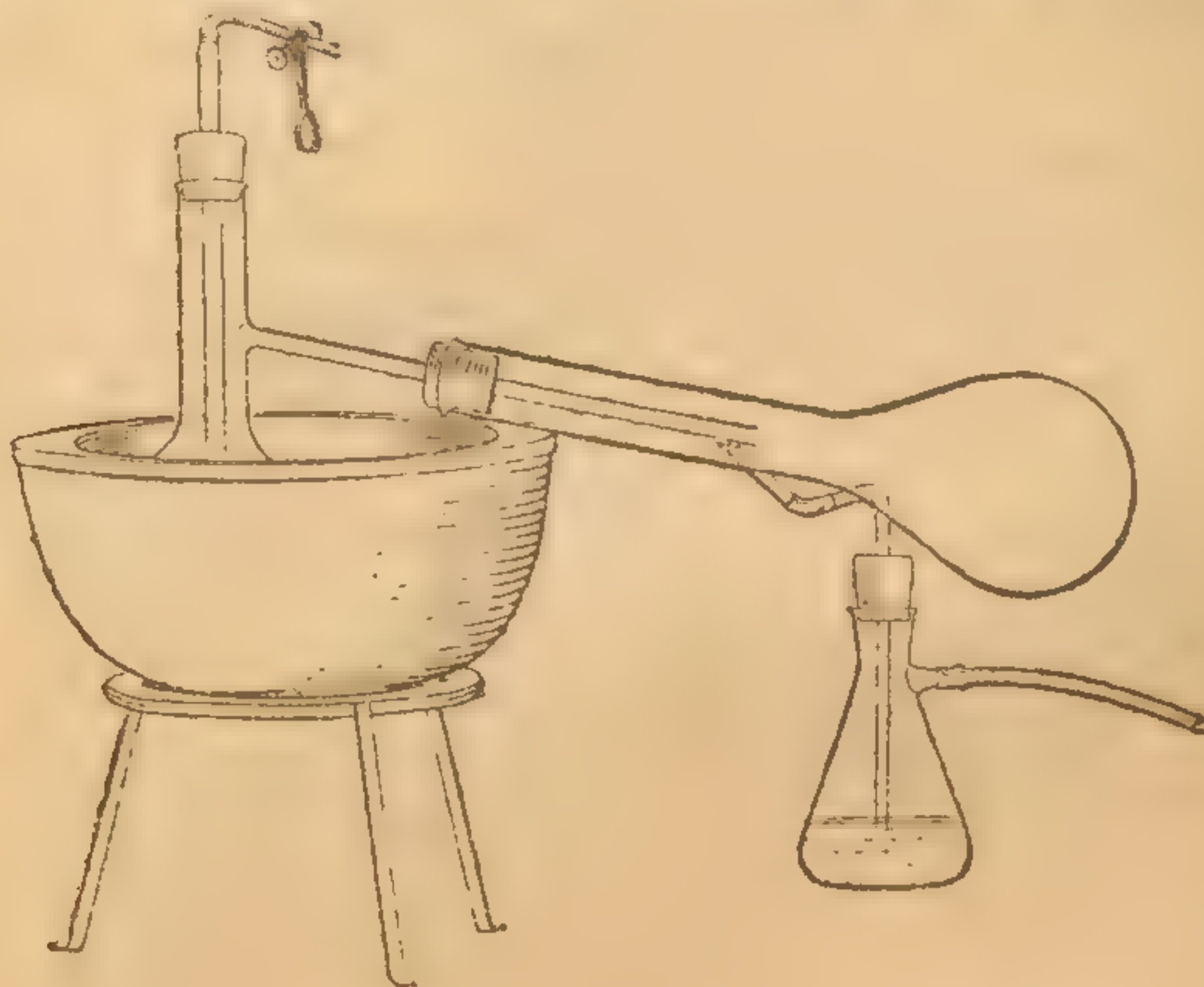


Рис. 16. Отгонка алкоголя в вакууме из извлечения.

мешивая жидкость стеклянной палочкой и продолжая добавление спирта до тех пор, пока происходит осаждение.

Такое осторожное добавление спирта вызывает осаждение белковых тел в виде мелких хлопьев, не захватывающих раствора, что имеет место при осаждении белков большими хлопьями при добавлении сразу большого количества спирта.

Жидкость отстаивают, фильтруют, фильтр промывают алкоголем и фильтрат снова выпаривают до густоты сиропа при описанных выше условиях. В сиропообразном остатке снова осаждают белки, как выше описано, снова отстаивают и фильтруют.

Операцию осаждения белков повторяют до тех пор, пока спирт перестанет что-либо осаждать. Тогда в последний раз вытяжку выпаривают до густоты сиропа и последний растворяют в небольшом количестве воды (например, в 50 см<sup>3</sup>).

Полученную жидкость, имеющую кислую реакцию, далее извлекают хлороформом, повторно взбалтывая в делительной воронке с малыми порциями хлороформа (например, 5—10 см<sup>3</sup>).

<sup>1</sup> Для выпаривания в вакууме могут служить две соответствующего размера колбы Вюрца; отводящая трубка одной вставлена при помощи каучуковой пробки в другую; отводящая трубка последней соединяется через предохранительную склянку с водоструйным насосом (рис. 16).



Взбалтывание производят осторожно, перевертывая воронку (например, 40—50 раз), но отнюдь не энергичными встряхиваниями, что может повести к образованию трудно делимой эмульсии.

Извлечение хлороформом повторяют до тех пор, пока несколько капель хлороформного извлечения при испарении на часовом стеклышке не перестанет давать заметный остаток.

После такого извлечения жидкость подготовлена для извлечения алкалоидов из щелочного раствора.

Самое извлечение из кислого раствора имеет главной задачей извлечение из жидкости жира, красящих, дубильных и иных веществ, очистку от них жидкости.

Кроме того, из кислого раствора извлекаются вещества, имеющие большее или меньшее токсикологическое значение:

1. *Кислоты*: пикриновая, салициловая, бензойная, кантаридин.

2. *Многоатомные фенолы*: гидрохинон, пирогаллол.

3. *Вещества нейтрального характера*: антифебрин, фенацетин, динитробензол, ди- и тринитротолуол, веронал.

4. *Слабые основания*: кофеин, теобромин.

Необходимо иметь в виду, что стрихнин (А. А. Васильева) и брудин (М. Д. Швайкова и Е. Е. Рождественская) при малых их количествах могут сполна перейти в хлороформ из кислого раствора, в котором и открываются (стр. 244). При атропии переходят только следы (А. А. Васильева), увеличивающиеся при сильном подкислении спиртового извлечения.

Исследование на перечисленные вещества производится при наличии соответствующих указаний в доставленном деле или при определенных свойствах<sup>1</sup> самого остатка после извлечения.

Хлороформную вытяжку из кислого раствора промывают весьма малым количеством воды, фильтруют через сухой фильтр, распределяют фильтрат в несколько маленьких стеклянных или фарфоровых чашечек, испаряют при комнатной температуре<sup>2</sup> и исследуют на вышеперечисленные вещества<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Например, окраска остатка в яркожелтый цвет при наличии пикриновой кислоты, кристаллический остаток при наличии нитросоединений, фенацетина, антифебрина, веронала и т. д.

<sup>2</sup> Если есть возможность, остаток очищают. Так, при наличии веществ, обладающих кислотным характером, их растворяют в воде при помощи едкого натра. Щелочную жидкость извлекают хлороформом (очищают). Затем ее снова подкисляют, извлекают хлороформом до полного извлечения, испаряют хлороформную вытяжку из кислого раствора и исследуют.

<sup>3</sup> В нашу книгу не вошло описание открытия глюкозидов наперстянки, ландыша, строфанта, сапонинов не только вследствие их легкой разлагаемости и обычно невозможности вследствие этого открытия их в частях трупа, но и вследствие отсутствия для них надежных химических реакций. Физиологическое открытие их см. J. Gadamer., Lehrbuch der chemischen Toxicologie, 2 Aufl., 43, 436, 1924 (там же см. сапонины, 440). H. Fuhner, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologischem Wege, 515, 560, 545, 515, 561, 454, 410, 560, 1922.

Скор

Извл

произво  
лого рас  
хлорофо  
а затем

В ы п

объекта  
с 60 см<sup>3</sup> и  
реакции  
взбалтыва  
рацию и

Водну

переверт  
энергичн  
разделим

Когда

щепоткам  
жидкости  
форм мог  
(например)  
водную ж  
хлорофор  
менее тре  
вают 5 см

При п

ренной со  
кий с у х  
наличии  
из хлороф  
кими куб  
водят в

растворяю

(без и з

капли пол

«общих ре

лоидов ил

больше то

извлечения

домо св

количе

виях, к

тивы даду

подвергаю

<sup>1</sup> А. Ст  
медицинского  
Фармакологи



## Скоростный метод извлечения алкалоидов из растительных объектов, солей, сахара и воды<sup>1</sup>

Извлечение алкалоидов, добавленных к растительным материалам производится подкисленной водой (с последующей обработкой кислого раствора хлороформом) и затем из подщелоченного раствора хлороформом. Соли и сахар растворяются в подкисленной воде, а затем обрабатываются хлороформом.

**Выполнение метода.** 5 г твердого растительного объекта (муки, хлеба, крупы и т. п.) тщательно смешивают с 60 см<sup>3</sup> воды (1 : 12), подкисляют щавелевой кислотой до ясно кислой реакции и оставляют на 1 час при комнатной температуре, часто взбалтывая, затем фильтруют через складчатый фильтр (на эту операцию идет 4—6 часов).

Водную жидкость взбалтывают с 10 см<sup>3</sup> хлороформа, осторожно перевертывая делительную воронку раз 40—50 (не рекомендуется энергично встряхивать воронку, так как может образоваться трудно делимая эмульсия).

Когда хлороформный слой плохо отделяется, тогда прибавляют щепотками растертый хлористый натрий. Это извлечение из кислой жидкости имеет целью очистку от посторонних веществ, но в хлороформ могут также переходить и заметные количества алкалоидов (например, стрихнина, бруцина, соли которых гидролизуются). Далее водную жидкость подщелачивают аммиаком и снова извлекают 10 см<sup>3</sup> хлороформа, поступая по вышеописанному и повторяя извлечение не менее трех раз. Хлороформные извлечения смешивают и промывают 5 см<sup>3</sup> воды.

При плохом образовании двух слоев добавляют растертой поваренной соли. Отделенный хлороформ профильтровывают через маленький сухой фильтр и испаряют при температуре не выше 40° (при наличии табачного запаха алкалоид непосредственно из хлороформа, не испаряя последнего, взбалтыванием с несколькими кубическими сантиметрами слегка подкисленной воды переводят в водный раствор). Остаток после удаления хлороформа растворяют в немногих каплях воды, добавляя по каплям (без избытка) 1% раствора соляной кислоты. Отдельные капли полученного раствора испаряют и к остаткам добавляют капли «общих реактивов на алкалоиды» (стр. 231): образуется муть от алкалоидов или белков. В случае мути от алкалоидов она должна быть больше той, какая может получиться от остатка, полученного при извлечении того же материала (муки, крупы, хлеба и т. д.), заведомо свободного от алкалоидов, взятого в том же количестве и обработанного в тех же условиях, как и испытываемая проба. Если общие реактивы дадут положительный результат, остальную часть остатка подвергают испытанию на отдельные алкалоиды (стр. 236). При иссле-

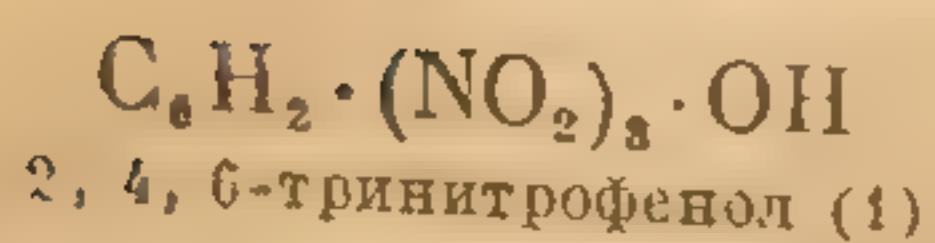
<sup>1</sup> А. Степанов и М. Д. Швайкова, Методическое письмо Главного судебно-медицинского института Наркомздрава СССР 22 мая 1943 г., Наркомздрав СССР, Фармакология и токсикология, № 4, 1943.



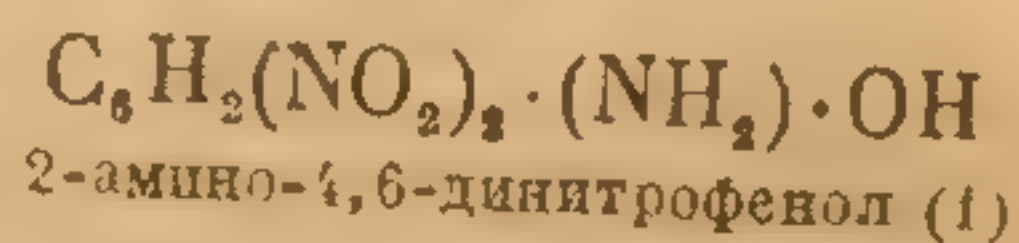
ловании на алкалоиды солей, сахара (и тому подобных веществ) их растворяют в воде, подкисленной щавелевой кислотой до ясно кислой реакции, далее поступают, как это описано при обработке водного извлечения из растительных объектов. При исследовании воды (и подобных жидкостей) 100 см<sup>3</sup> ее подкисляют щавелевой кислотой и далее поступают, как это описано при обработке водного извлечения из растительных объектов.

## ВЕЩЕСТВА, ИЗВЛЕКАЕМЫЕ ИЗ КИСЛОГО РАСТВОРА ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

### ПИКРИНОВАЯ И ПИКРАМИНОВАЯ КИСЛОТЫ



и



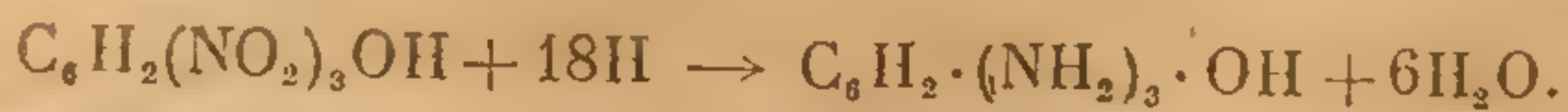
Исследование на пикриновую и пикраминую кислоты производится при наличии желтой или оранжевой окраски остатка. В этом случае остаток растворяется в нагретой воде<sup>1</sup>.

1. Часть раствора нагревают с шерстяными и хлопчатобумажными нитями: шерстяные нити окрашивают интенсивно желтый цвет от пикриновой кислоты и в оранжевый от пикраминовой кислоты. Хлопчатобумажные нити остаются бесцветными.

2. К нескольким каплям раствора пикриновой кислоты прибавляют каплю аммиачного раствора сернокислой меди<sup>2</sup>: появляются желто-зеленые кристаллы, под микроскопом имеющие вид плазмы<sup>3</sup>.

Реакцию удобно производить прямо на предметном стекле.

3. К части раствора (пикриновой или пикраминовой кислоты) прибавляют концентрированную соляную кислоту и цинковой пыли. При этом пикриновая (и пикраминовая) кислота восстанавливается в триаминофенол:



При взбалтывании с воздухом продукта восстановления, вследствие окисления, появляется синее окрашивание.

Окисление производят и перекисью водорода: по окончании восстановления, что видно по обесцвечиванию желтой жидкости, последнюю быстро профильтровывают, нейтрализуют аммиаком и, перелив в узкую пробирку, прибавляют слой перекиси водорода: на границе двух слоев появляется синее кольцо.

Сходными с пикриновой кислотой по цвету и довольно сходными по реакциям являются другие нитроокраски: 1) желтая Виктории (Victoria-gelb, Victoria-orange, Goldgelb, динитрокрезол

<sup>1</sup> Пикриновая кислота—желтые кристаллы (температура плавления 122°), мало растворимые в воде (около 1%).

<sup>2</sup> Смешивают равные объемы 10% раствора сернокислой меди и 10% водного аммиака.

<sup>3</sup> P. Biginelli, Ann. chim. appl., 14, 209, Chem. Zbl., II, 1254, 1924.



$[C_6H_2 \cdot CH_2(NO_2)_2 \cdot OH]$ , встречающаяся в виде аммиачной или калиевой соли; 2) *желтая Марциуса* (Martius gelb, Naphtalingelb)—калийная или натриевая соль динитро- $\alpha$ -нафтола  $[C_{10}H_7 \cdot (NO_2)_2 \cdot OH]^1$ .

Реакция восстановления при действии цинка и соляной кислоты служит для отличия их от пикриновой кислоты. По окончании восстановления жидкость взбалтывают с воздухом и оставляют: при наличии пикриновой кислоты появляется синее окрашивание, при *желтой Виктории* (динитрокрезоле)—красноватое, при *желтой Марциуса* (динитро- $\alpha$ -нафтоле)—желтобурое.

### Токсикологическое значение

Случаев смертельного отравления пикриновой кислотой не наблюдалось, но сравнительно часто приходится иметь дело с профессиональными отравлениями<sup>2</sup> (пикриновая кислота и ее соли применяются в качестве взрывчатых веществ). Вдыхание пыли пикриновой кислоты вызывает *желтую* с оранжевым оттенком<sup>3</sup> окраску кожи (искусственная желтуха). Оранжевый оттенок обуславливается восстановлением пикриновой кислоты в *пикраминную*  $[C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH_2 \cdot OH]$ . Моча отравленных имеет *насыщенномалиновый цвет* и дает реакции на пикраминную, иногда и на пикриновую кислоты<sup>4</sup> (см. ниже открытие пикраминной и пикриновой кислот в моче).

Во время войны 1914 г. среди мобилизованных наблюдались массовые случаи самоотравлений (создание искусственной желтухи) при помощи пикриновой кислоты<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Ядами являются моно- и динитрофенолы, предложенные в качестве медикаментов. Так, *Леман* и *Шмидт* (K. Lehmann u. Schmidt, Arch. Hyg., 96, 263) описывают случаи смертельных отравлений орто- и паранитрофенолами; *Штауб* (H. Staub, Klin. Wschr., 14, 185) приводит случаи смертельных отравлений динитрофенолом (1, 2, 4) при применении препарата с целью похудения. Были отравления при применении динитрофенола против грибов, разрушающих деревянные постройки (применение запрещено Наркомздравом СССР).

Препараты должны давать первую реакцию на пикриновую кислоту и не давать реакции третьей. В случае необходимости исследования на эти вещества должны быть параллельно произведены сравнительные опыты.

<sup>2</sup> *Groff*, Zbl. gewerbliche Hyg., 2, 4, 5, 1924; Гигиена труда, № 8, стр. 121, 1925. В. И. *Камин-Ярцев*, Гигиена труда, № 12, стр. 82, 1925. *Леман*, Краткий учебник профессиональной гигиены, 273, 1923. J. Rombousek, Gewerbliche Vergiftungen, 267, 1911.

<sup>3</sup> Оттенок ясно заметен при сравнении цвета кожи настоящего желтушного больного с таковым отравленного пикриновой кислотой.

<sup>4</sup> *Мюрат* и *Дюран* (Murat u. Durrand, Chem. Zbl., II, 22, 1916) показали, что пикриновая кислота выделяется с мочой отравленного в течение трех-четырех дней, пикраминная кислота—до восьми дней.

<sup>5</sup> По окончании войны выяснилось, что искусственная желтуха распространялась не только у нас, но и в других воюющих странах: *Utz*, Apothek. Zschr., 59, 171; *D. Ganasini*, Chem. Zbl., II, 678, 1918. В последней работе автор указывает, что при больших дозах пикриновой кислоты в моче могут появиться и желчные пигменты. Далее автор указывает, что «искусственную желтуху» вызывают Martiusgelb u. Victoriagelb (см. реакции отличия в общем ходе исследования, стр. 202).

*E. Baral*, Chem. Zbl., I, 138, 1917. *Pecker*, Chem. Zbl., I, 699, 1917. *R. Saladini*, Arch. d. Pharm. sper., 24, 97; Chem. Zbl., II, 210, 1918.



## Открытие пикриновой и пикраминовой кислот в моче<sup>1</sup>

Моча имеет насыщенный темнокрасный цвет<sup>2</sup>. Мочу сильно подкисляют разведенной серной кислотой и в делительной воронке повторно извлекают небольшими порциями эфира<sup>4</sup>. В первых порциях извлечения преобладает пикраминовая кислота, а в последних — пикриновая кислота<sup>5</sup> (если она еще сохранилась в организме). Это дает возможность приблизительно их разделить.

Вытяжки, дающие при взбалтывании с водой чисто желтое окрашивание, сливают вместе (пикриновая кислота). Также сливают и все остальные порции. Эфирные извлечения для очистки взбалтывают с 5% раствором едкого натра и отделяют. Эфир снова промывают щелочью, прибавляя ее к первому щелочному раствору. При этом пикриновая и пикраминовая кислоты переходят в соли, извлекаемые из эфира водой. Затем щелочные жидкости повторно извлекают эфиром (очищают) до тех пор, пока эфир перестанет что-либо извлекать (испарение на часовом стеклышке). Далее щелочные жидкости снова подкисляют разведенной серной кислотой и снова повторно извлекают эфиром.

При надобности эту операцию очистки повторяют. Наконец, эфирные извлечения испаряют<sup>6</sup>, остатки растворяют в небольших количествах воды. Первые фракции извлечения дают оранжевый раствор (пикраминовая кислота), при кипячении сообщающие шерсти оранжевую окраску большей или меньшей интенсивности, в зависимости от количества пикраминовой кислоты и количества примеси к ней пикриновой кислоты.

Последние фракции извлечения при наличии в них пикриновой кислоты дадут более или менее чистое желтое окрашивание шерсти.

Далее с фракциями пикраминовой и пикриновой кислот проводят остальные описанные выше реакции (стр. 202).

Количественное определение при *преступных отравлениях* пикриновой кислотой обыкновенно не производится: самый факт нахождения пикриновой или пикраминовой кислоты является уже достаточным доказательством.

Для количественного определения в случае *профессиональных*

<sup>1</sup> Описание хода открытия было впервые опубликовано в первом издании руководства.

<sup>2</sup> Окраска мочи не соответствует оранжево-красной окраске выделенной из нее пикраминовой кислоты (даже при переведении ее в соль). Вероятно, темно-красная окраска обуславливается соединением пикраминовой кислоты с одной из составных частей мочи.

<sup>3</sup> Прибавление избытка  $H_2SO_4$  (иона водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию слабого электролита пикраминовой кислоты и даже пикриновой кислоты (A. Stepanow, Liebigs Annalen, 373, 219) и тем способствует переходу их из водного раствора в эфир.

<sup>4</sup> Извлечение продолжают до тех пор, пока эфирная вытяжка при взбалтывании с небольшим количеством воды перестанет окрашивать последнюю. В эфире пикриновая кислота растворяется, сообщая ему едва заметную окраску.

<sup>5</sup> Пикраминовая кислота как слабый электролит, мало диссоциированный, легче переходит в эфир, чем пикриновая кислота, более диссоциированная.

<sup>6</sup> Удобнее отогнать эфир из колбы, соединенной с холодильником в бане или в чашке с горячей водой (не зажигая под ними горелки).



отравленный весь состав эфирных извлечений после достаточной очистки может дать материал для суждения о приблизительных количествах выделенного с мочой вещества.

*Колориметрическое* определение пикриновой кислоты см. ниже: «Открытие и количественное определение пикриновой кислоты в воздухе рабочих помещений».

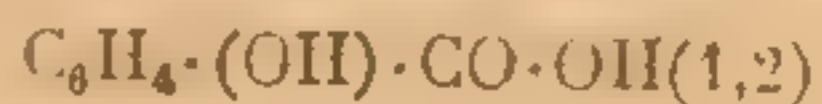
### Открытие и количественное определение пикриновой кислоты в воздухе рабочих помещений<sup>1</sup>

При помощи аспиратора (стр. 267) протягивают определенное количество воздуха через промывные склянки с водой. При наличии пикриновой кислоты вода пожелтеет<sup>2</sup>.

Жидкость сгущают выпариванием до малого объема и проводят реакцию на пикриновую кислоту (стр. 202). Для количественного определения сравнивают окраску полученного раствора со стандартными растворами, взятыми в равных объемах. Стандартные растворы готовят разбавлением раствора пикриновой кислоты, приготовленного из ее определенной навески<sup>3,4</sup>.

Титр раствора проверяется титрованием  $\frac{n}{10}$  раствором едкого натра (индикатор—фенолфталеин).

## САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА



### Открытие

Перегоняясь с водяным паром, салициловая кислота открывается в дистилляте объекта наряду с карболовой кислотой; она переходит также и в хлороформное извлечение из кислого раствора. Остаток растворяют при помощи *двууглекислого натрия*<sup>5</sup>, раствор повторно

<sup>1</sup> В воздухе пикриновая кислота может находиться не только в виде пыли, как показывают наши наблюдения, пикриновая кислота, как и другие нитросоединения, заметно испаряется при обыкновенной температуре, насыщая воздух. Так, при стоянии в эксикаторе стаканчика с чистой сухой пикриновой кислотой и стаканчика с палочками едкого натра при отсутствии возможности механического перенесения пикриновой кислоты палочки едкого натра покрылись оранжево-красным слоем пикрата (о красном пикрате см. А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1910).

<sup>2</sup> Окраска особенно заметна при подщелачивании.

<sup>3</sup> Чистую пикриновую кислоту получают, осаждая ее из насыщенного раствора добавлением разведенной соляной кислоты. Полученный кристаллический белый осадок отсасывают и сушат над едким кали до тех пор, пока полученный продукт перестанет давать реакцию на HCl (А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1910).

<sup>4</sup> Можно готовить раствор из расчета 1 г на 1 л, тогда 1 см<sup>3</sup> будет содержать 1 мг.

<sup>5</sup> Растворимость в *углекислых щелочах*, образование соли отличает салициловую кислоту (карбоновую кислоту) от карболовой кислоты (фенола). Техническая салициловая кислота, употребляемая для приготовления красок, часто содержит карболовую кислоту.



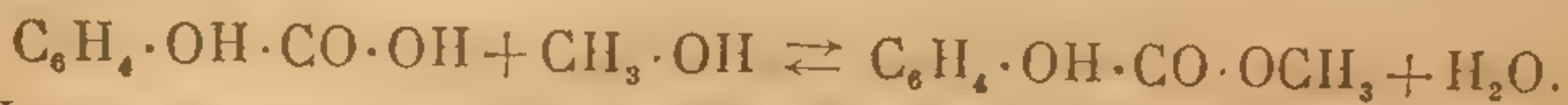
извлекают эфиром, затем *сильно*<sup>1</sup> подкисляют серной кислотой и снова повторно извлекают эфиром. Эфирную вытяжку профильтровывают через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре; остаток обрабатывают несколькими каплями воды и испытывают на салициловую кислоту.

1. Хлорное железо<sup>2</sup> дает фиолетовое<sup>3</sup> окрашивание, не исчезающее от винного спирта.

Реакцию удобно производить следующим образом: каплю испытуемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, смоченную раствором хлорного железа и затем высушенную.

2. Бромная вода<sup>4</sup> дает белый осадок.

3. При нагревании на водяной бане остатка (по испарении эфирного извлечения) с метиловым спиртом и концентрированной серной кислотой появляется характерный запах метилового эфира салициловой кислоты:



Для количественного определения салициловой кислоты может служить титрование бромной водой (аналогично определению фенолов—стр. 68)<sup>5,6</sup>.

### Токсикологическое значение

Салициловокислый натрий и другие производные салициловой кислоты (аспирин, салол) широко применяются в качестве лекарств. Свободная салициловая кислота может иметь токсикологическое

<sup>1</sup> Прибавление избытка кислоты (иона водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию салициловой кислоты в водном растворе (свободная кислота мало растворима) и, таким образом, способствует переходу ее в эфир.

<sup>2</sup> Раствор должен быть свежеприготовленным. При стоянии раствора хлорного железа, вследствие его гидролиза, накапливается свободная соляная кислота, мешающая реакции с салициловой кислотой:



Может получиться, что старый раствор хлорного железа совсем не будет давать окрашивания с салициловой кислотой, особенно при ее малых концентрациях.

<sup>3</sup> Такое же окрашивание дает мальтол (метилоксибирон), который образуется при поджаривании солода (содержится в корках хлеба). Мальтол не дает красного окрашивания при нагревании с реактивом Миллона (раствор азотнокислой закиси и окиси ртути в азотной кислоте),—реакцию, которую дают салициловая кислота, фенолы и белки [вследствие содержания тирозина:  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{H}_2\text{N})\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ ].

<sup>4</sup> H. Kiliani, Ber. der Dtsch. chem. Ges., 27, 806, 1894. J. Brand, там же.

<sup>5</sup> Нужно применять насыщенный раствор брома в воде.

<sup>6</sup> Zschr. analyt. Chem., 298, 1899; Arch. der Pharm., 248, 1910.

<sup>7</sup> Может быть применено и колориметрическое определение: сравнение окраски испытуемого раствора с окраской стандартных растворов салициловой кислоты по прибавлению к ним равных количеств хлорного железа. Harvey, The Analyst, 28, 2, 1903; Chem. Zbl., 11, 398, 1903.



значение. И. Гадамер<sup>1</sup> указывает даже на смертельные отравления салициловой кислотой. Возможность применения салициловой кислоты для консервирования пищевых и вкусовых продуктов, например, яблочного теста, употребляемого для приготовления пастилы, виш и т. д. (что запрещено соответствующими постановлениями), в некоторых случаях делает необходимым судебнохимическое исследование на салициловую кислоту. Необходимо иметь в виду, что следы салициловой кислоты широко распространены в растительном мире<sup>2</sup>.

### Открытие салициловой кислоты в пищевых продуктах

При исследовании мясных продуктов или консервов 50 г их измельчают, нагревают с 1% раствором соды и фильтруют; по охлаждении раствор подкисляют разведенной серной кислотой и по удалении углекислотного ангидрида извлекают в делительной воронке смесью равных объемов этилового и петролейного эфиров<sup>4</sup>. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакцию на салициловую кислоту (стр. 205).

Так же поступают при исследовании яблочного теста, пастилы, мармеладов, часто являющихся объектами исследования.

При исследовании пива надо иметь в виду, что мальтол (стр. 206, сноска) дает фиолетовое окрашивание с хлорным железом, а белковые тела — с реактивом Миллона (мальтол не дает реакции Миллона — стр. 206).

Для открытия салициловой кислоты в вине к нему прибавляют разведенной серной кислоты и салициловую кислоту повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфиров. В случае, когда остаток после испарения эфирного извлечения дает от хлорного железа грязно-зеленое или черное окрашивание и осадок, жидкость разбавляют 1—2 см<sup>3</sup> раствора хлорного железа, отстаивают, фильтруют через влажный фильтр и промывают фильтр водой. Фильтрат вместе с промывной водой подкисляют разведенной серной кислотой и снова бо-

<sup>1</sup> J. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, Aufl. 331, 1924.

<sup>2</sup> В 1920 г. ко мне на исследование поступила жидкость, которой отравили несколько человек, пивших ее в качестве водки. Некоторые из пивших умерли. Жидкость оказалась раствором салициловой кислоты в винном спирте. Отравления салициловой кислотой и ее эфирами, Sammlung Vergiftungs Fälle 1, Abt. A, 11 (1939).

Приводятся многие случаи отравления ацетилсалициловой кислотой (аспирином) (Wien. Klin. Wschr., 42, S. 1594 — отравление 30 г аспирина).

Приводится случай (Chem. Zbl., II, 1381, 1936) смерти от 0,65 г аспирина (10 grain) — особая чувствительность.

<sup>3</sup> В томатах было найдено 10 мг салициловой кислоты на 1 кг: H. Fell, Chem. Zbl., 1, 5654, 1907. О содержании во фруктах следов салициловой кислоты см. Zschr. f. analyt. Chem., 43, 450, 1904. J. L. Chelle, О нахождении в натуральных винах — см. Chem. Zbl., II, 248, 1925 (приблизительно до 20 мг на 1 л). О содержании следов салициловой кислоты в нормальном виноградном сусле — Babo u. Mach, Handbuch des Weinbaues und der Kellerschaft, 4, Aufl. 2, 148. Руководство по исследованию виноградного вина, составленное персоналом винодельческой станции в Одессе, 358, 1915.

<sup>4</sup> Рекомендуется также смесь 3 частей петролейного эфира и 2 частей хлороформа (Zschr. f. analyt. Chem., 45, 360). Этим уменьшается количество извлечений молочной кислоты, которая понижает чувствительность реакции с хлорным железом (Vinci, Biochem. Zbl., 5, 10).



вторно извлекают в делительной воронке смесью петролейного и этилового эфиров. Остатки по испарении вытяжки испытывают хлорным железом.

### БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$ )

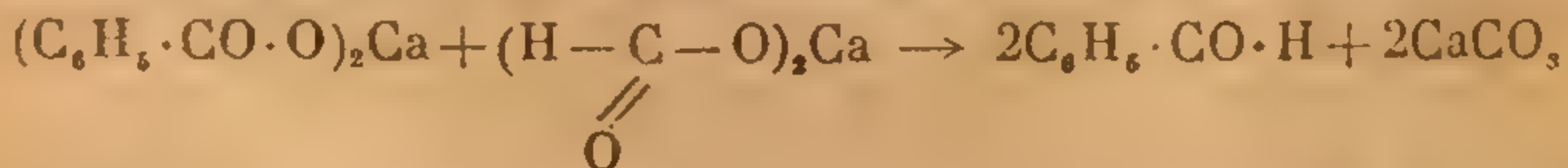
Бензойная кислота не является ядом и не служит объектом открытия в рвотных извержениях, внутренностях и т. д., но является консервирующим средством<sup>1</sup>, запрещенным соответствующими постановлениями. В связи с последним возможны случаи, когда вопрос о ее присутствии в пищевых продуктах, фруктовых водах и т. д. может быть поставлен перед судебным химиком. Следы бензойной кислоты могут находиться в растениях<sup>2</sup>.

Бензойная кислота летуча с водяным паром.

#### Открытие

1. Остаток по испарении эфирного извлечения помещают в маленький фарфоровый тигель, покрывают часовым стеклышком (вогнутой стороной вниз), сверху стеклышко покрывают мокрой фильтровальной бумагой, и тигель *осторожно* нагревают на песчаной бане или асбестовой пластинке: на стеклышке образуется возгон в виде щетки игольчатых кристаллов. При достаточном количестве возгона можно определить их точку плавления (бензойная кислота плавится при  $120-121^\circ$ ). Для этого возгон растирают в агатовой (кварцевой или яшмовой) ступочке, порошком наполняют капиллярную трубочку, которую прикрепляют к термометру и помещают в приборчик для определения точки плавления.

2. Часть полученного возгона смешивают с одной или несколькими каплями муравьиной кислоты, прибавляют негашеной извести, хорошо перемешивают и нагревают в пробирке: ощущается запах *бензойного альдегида* (горькоминдальный запах)<sup>3</sup>.



3. Часть остатка смешивают с 10 см<sup>4</sup> воды<sup>4</sup>, 5 каплями раствора хлорного железа и 5 каплями *перекиси водорода*, взбалтывают и оставляют на 3—6 часов: появляется *фиолетовое* или *краснофиолетовое* окрашивание<sup>5</sup> вследствие образования салициловой кислоты:



<sup>1</sup> K. B. Lehmann, Chem. Zeitung, 32, 949, 1908; Robin, Chem. Zbl., II, 2041, 1908, Zschr. f. Untersuch. Nahrungs u. Genussmitteln, 13, 492; Ch. H. Lawall, M. Braddhaw, Chem. Zbl., I, 2209, 1908 и др.

<sup>2</sup> F. L. Chelle, Chem. Zbl., II, 248, 1925.

<sup>3</sup> Halphen, Chem. Zbl., II, 1129, 1908.

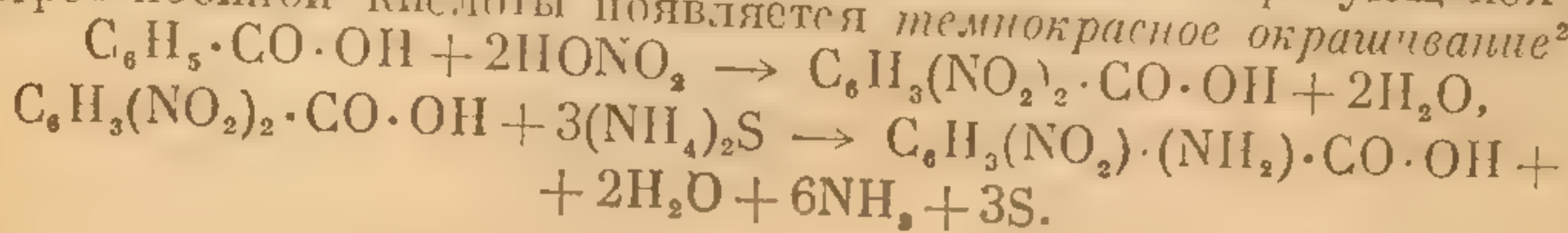
<sup>4</sup> Когда берут дестиллят (10 см<sup>3</sup>), полученный при перегонке объекта с водяным паром, то описанная реакция может служить для отличия бензойной кислоты от сахараина, дающего реакцию перевода в салициловую кислоту.

<sup>5</sup> При слабом нагревании на водяной бане окраска появляется тотчас же (A. Jonesen, Chem. Zbl., II, 312, 1909). Проверяют хлорным железом, не изменяется ли цвет самой перекиси водорода (при наличии в ней консервантов).

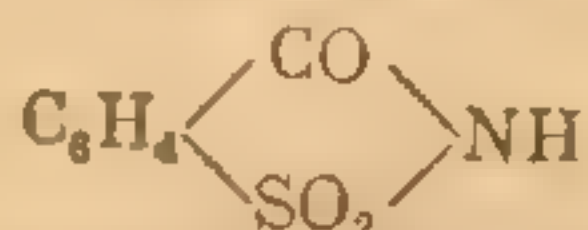


При неясности жидкость подкисляют разведенной  $H_2SO_4$  и извлекают эфиром, эфир испаряют, остаток растворяют в нескольких каплях воды и прибавляют 1—2 капли раствора хлорного железа: фиолетовое окрашивание (стр. 206).

4. Часть остатка смешивают с 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, в которой предварительно растворено 0,2 г высушенного азотнокислого аммония ( $NH_4NO_3$ )<sup>1</sup>, и нагревают 20 минут на кипящей водяной бане. Раствор по охлаждении разбавляют 4 см<sup>3</sup> воды, нейтрализуют аммиаком, нагревают и прибавляют сернистого аммония  $[(NH_4)_2S]$ . Вследствие частичного восстановления образующейся динитробензойной кислоты появляется темнокрасное окрашивание<sup>2</sup>:



#### САХАРИН



В близком химическом родстве к бензойной кислоте стоит с а х а р и н<sup>3</sup>, не имеющий значения яда, но фигурирующий иногда в судебной химической практике. Сахарин служит для замены ценного пищевого продукта—сахара, являясь суррогатом, не имеющим пищевого значения и, как находят некоторые авторы, небезразличным для человеческого организма.

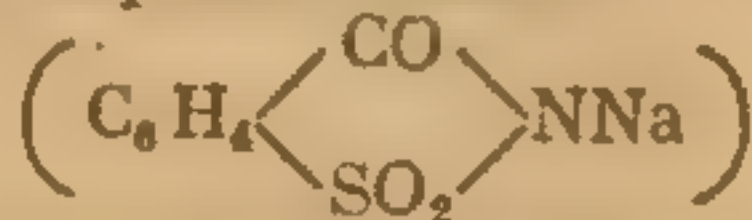
#### Открытие сахарина в пищевых продуктах

Твердые объекты растирают в кашицу с водой и жидкость профильтровывают<sup>4</sup>. Фильтрат (или первоначальную жидкость при исследовании жидких объектов, как, например, квасы, фруктовые воды) подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфиров. Эфирную вытяжку промывают весьма малым количеством воды, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды. При наличии сахарина раствор имеет неприятный, резко сладкий вкус (пробуют при помощи тоненькой стеклянной палочки). В этом случае производят следующие реакции:

<sup>1</sup> Chem. Zbl., I, 413, 1908. Ранее применялся  $KNO_3$ , который мной заменен  $NH_4NO_3$ , легче растворимым в серной кислоте (ср. Журнал прикладной химии, № 1, вып. 1).

<sup>2</sup> Определение бензойной кислоты в биологическом материале (H. Walsch u. Klepeler, Zschr. f. phys. Chem., 236, 12, 1935): нитрование с переводением в 3,5-динитробензойную кислоту, восстановление (образование  $NH_2$  группы) и переводение в красную соль аммония (ср. Analyst, 55, 445).

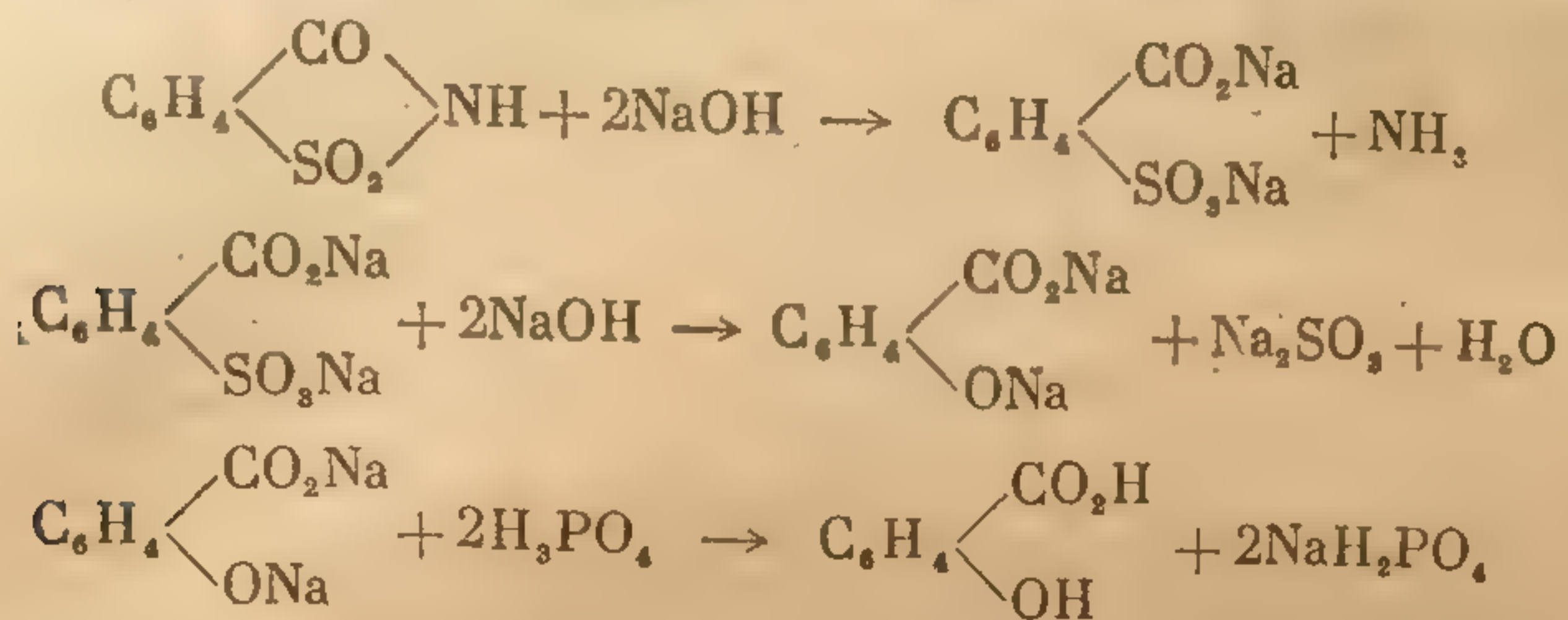
<sup>3</sup> Сахарин является имидом ортосульфобензойной кислоты и употребляется в виде хорошо растворимой натриевой соли.



<sup>4</sup> При этом удобно пользоваться воронкой Бюхнера и водоструйным насосом.



1. Раствор смешивают с едким натром<sup>1</sup>, выпаривают *осторожно досуха* в фарфоровом тигле и остаток сплавляют при 270° на песчаной бане. Сплав по охлаждении растворяют в горячей воде, подкисляют разведенной *фосфорной* кислотой и по охлаждении повторно извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакции на салициловую кислоту (стр. 205):



Предварительным исследованием убеждаются, что остаток *первоначального* извлечения объекта смесью петролейного и этилового эфиров сам не дает реакций на салициловую кислоту.

В случае предварительного открытия салициловой кислоты последнюю для открытия сахара удаляют<sup>2</sup>; остаток эфирного извлечения смешивают с 10% серной кислотой, прибавляют марганцовокислого калия до красного окрашивания и нагревают. При этом салициловая кислота разрушается<sup>3</sup> вследствие окисления. Жидкость по охлаждении повторно извлекают эфиром, фильтруют через сухой фильтр и фильтрат испаряют. Остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> воды и при наличии сладкого вкуса сплавляют с едким натром, поступая далее, как было описано выше.

Переведя сахарин в салициловую кислоту, водную жидкость по извлечении эфиром (1) смешивают с бромной водой<sup>4</sup>, кипятят до удаления брома, подкисляют разведенной соляной кислотой и осаждают хлористым барием серную кислоту (что может служить для количественного определения).

Далее количественное определение сахара может быть произведено по определению образовавшейся из него салициловой кислоты (см. «Количественное определение салициловой кислоты», стр. 206)<sup>5</sup>.

2. Другим путем перевода сахара в салициловую кислоту является окисление перекисью водорода. Остаток по испарении эфир-

<sup>1</sup> Едкий натр не должен содержать сульфатов.

<sup>2</sup> Villier и др., *Revue generale de Chim. pure et appl.*, 7, 144; *Chem. Zbl.*, I, 1457, 1904.

<sup>3</sup> Салициловую кислоту удаляют также бромной водой (*Chem. Zeit.*, 20, 820; *Chem. Zbl.*, II, 559, 933, 1906).

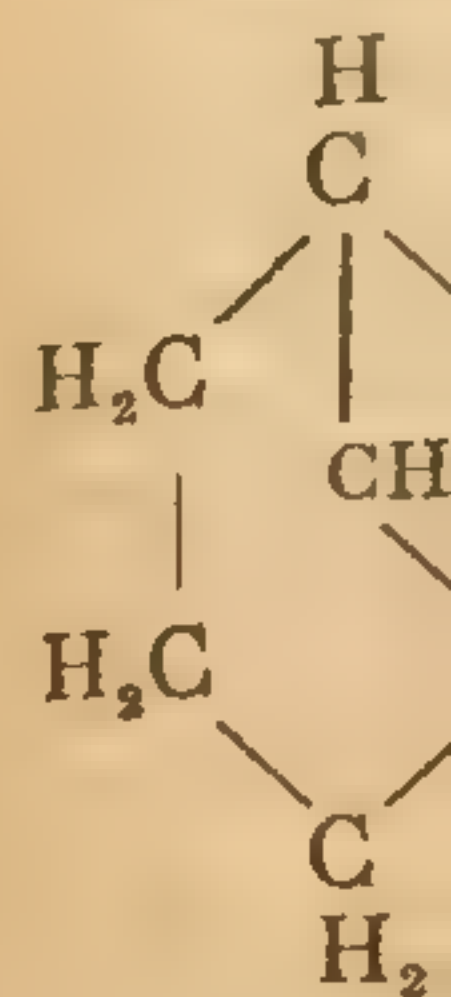
<sup>4</sup> Проверяют, не содержит ли бром (бромная вода) серной кислоты, что наблюдается часто; при отсутствии брома, не содержащего H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эту реакцию опускают.

<sup>5</sup> Часто при судебнохимических исследованиях ограничиваются лишь открытием сахара.

ного извлеч  
1—2 капли  
При стоянии  
красно-фиол  
отсутствии  
и 208).

При отк  
ства предва  
цом<sup>1</sup>. Избыт  
ная далее,

КАНТ



Кантаридин  
vesicatoria)  
ный цвет, м  
мом объект  
в качестве  
мух<sup>3</sup>. Сравн  
шпанских м  
решения по  
При под  
риал (рвотн  
а также моч  
вания гомо

<sup>1</sup> Chem.

<sup>2</sup> Оригин  
при нагреван  
фталейн, даю  
*Biochem. Zbl.*

<sup>3</sup> Были «  
возбуждение»  
порошок шпа

Отмечен  
рые был введ  
видны зелен  
исследование  
равным 0,27

<sup>4</sup> Так же  
из кислого ра

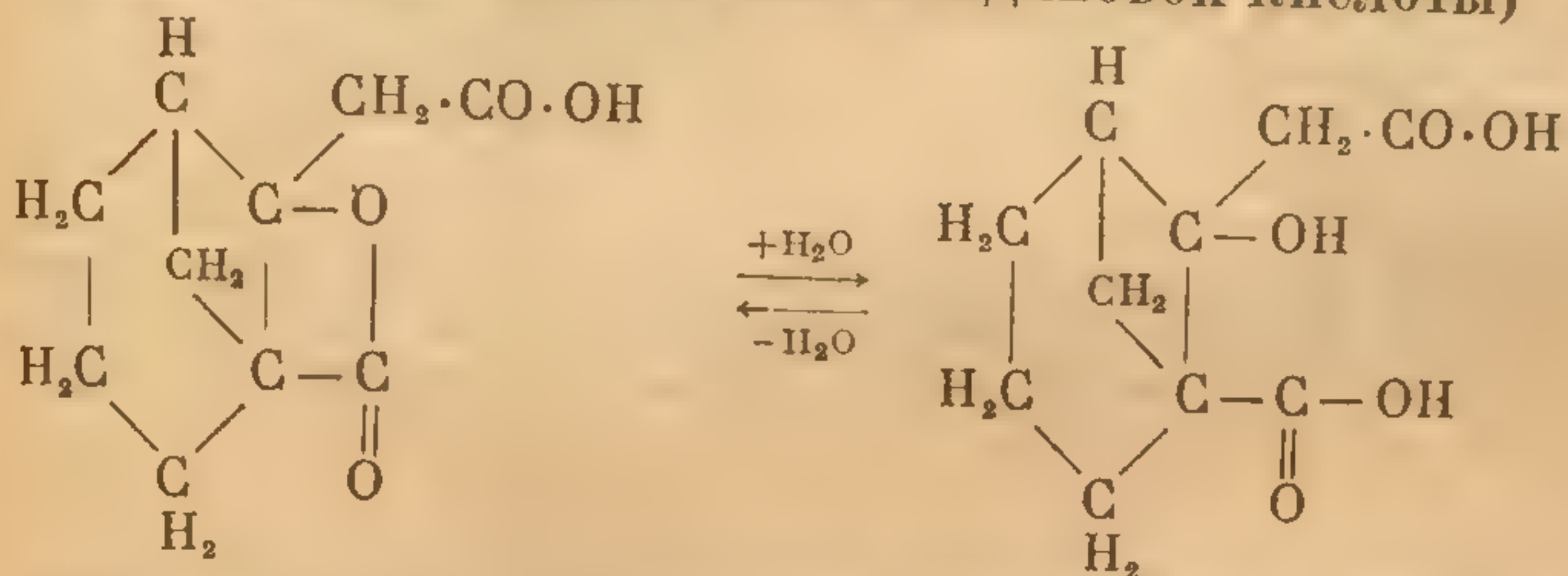


ного извлечения объекта растворяют в 1—2 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 1—2 капли раствора хлорного железа и 2—4 капли перекиси водорода. При стоянии (скорее при нагревании) появляется фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание (предварительно убеждаются в отсутствии в объекте салициловой и бензойной кислот—стр. 205 и 208).

При открытии сахараина в винах дубильные и красящие вещества предварительно осаждают с р е д н и м уксуснокислым свинцом<sup>1</sup>. Избыток свинца осаждают разведенной серной кислотой, поступая далее, как выше описано<sup>2</sup>.

## ЛАКТОНЫ

### КАНТАРИДИН (ЛАКТОН КАНТАРИДИНОВОЙ КИСЛОТЫ)



Кантаридин является нарывным началом испанских мух (*Lytta vesicatoria*). Частицы надкрылий испанских мух, окрашенные в зеленый цвет, могут дать указания на присутствие их порошка в испытуемом объекте при предварительных испытаниях (стр. 31). Иногда в качестве объекта исследования фигурируют порошки испанских мух<sup>3</sup>. Сравнение порошка под микроскопом с готовым препаратом испанских мух (*Pulvis cantharidum*) очень важно для правильности решения поставленного вопроса.

При подозрении на присутствие кантаридина исследуемый материал (рвотное извержение, содержимое желудка, другие органы, а также мочу)<sup>4</sup> подщелачивают едким натром и нагревают до образования гомогенной массы. Щелочную жидкость извлекают повторно

<sup>1</sup> Chem. Zbl., I, 1457, 1904.

<sup>2</sup> Оригинальным способом открытия сахараина является переведение его при нагревании с фенолом и концентрированной серной кислотой в фенолсульфоталейн, дающий в водном растворе едкого натра красное окрашивание (*Kasile*, Biochem. Zbl., 5, 10).

<sup>3</sup> Были случаи, когда невежественные люди, думая вызвать «любовное возбуждение», давали своей жертве под видом порошка от головной боли и т. д. порошок испанских мух, вызывая отравление—острое воспаление почек и пр.

Отмечен случай (1935) судебнохимического исследования конфет, в которые был введен порошок испанских мух (*Pulvis cantharidum*). В конфетах были видны зеленые точки (частицы надкрылий испанской мухи). Микроскопическое исследование это подтвердило. Количество порошка на одну конфету оказалось равным 0,27 г.

<sup>4</sup> Так же исследуется остаток по испарении хлороформного извлечения из кислого раствора (см. «Общий ход анализа», стр. 260).



хлороформом для удаления посторонних веществ<sup>1</sup>. Затем подкисляют разведенной серной кислотой, смешивают с 4—5 частями алкоголя и нагревают с обратным холодильником для перевода кантаридиновой кислоты в кантаридин; фильтруют по охлаждении, отгоняют алкоголь под уменьшенным давлением (при возможно низкой температуре) и далее, *не фильтруя*, извлекают хлороформом и испаряют хлороформенную вытяжку при комнатной температуре.

Полученный остаток растворяют в одной-двух каплях миндального или прованского масла и производят физиологический опыт: берут маленький кусочек фильтровальной бумаги или хлопчатобумажной ткани, дают ему впитать масляный раствор и прикрепляют этот кусочек при помощи липкого пластыря на плече или груди. Через некоторое время появляется покраснение, и образуется пузырек<sup>2,3</sup>.

Приводимые часто в учебниках химические реакции не имеют значения. Наибольшее значение имеет микроскопическое сравнение полученных кристаллов кантаридинокислого бария (в виде тонких иголок) из исследуемого объекта и порошка шпанских мух<sup>4,5</sup>. Исследуемый остаток помещают на предметное стекло, растворяют в капле баритовой воды, покрывают покровным стеклышком и спустя несколько минут наблюдают под микроскопом<sup>6</sup>.

Для извлечения кантаридина из мочи можно ее прямо подкислить разведенной серной кислотой и повторно извлекать хлороформом и с остатком хлороформного извлечения поступать, как выше описано.

### САНТОНИН

Составная часть цитварного семени почти нерастворима в воде. В случаях исследования на него изменяется ход обычного изолирования. Сантонин представляет лактон сантониновой кислоты<sup>7</sup>, в соль

<sup>1</sup> Кантаридин в виде соли не переходит в хлороформ.

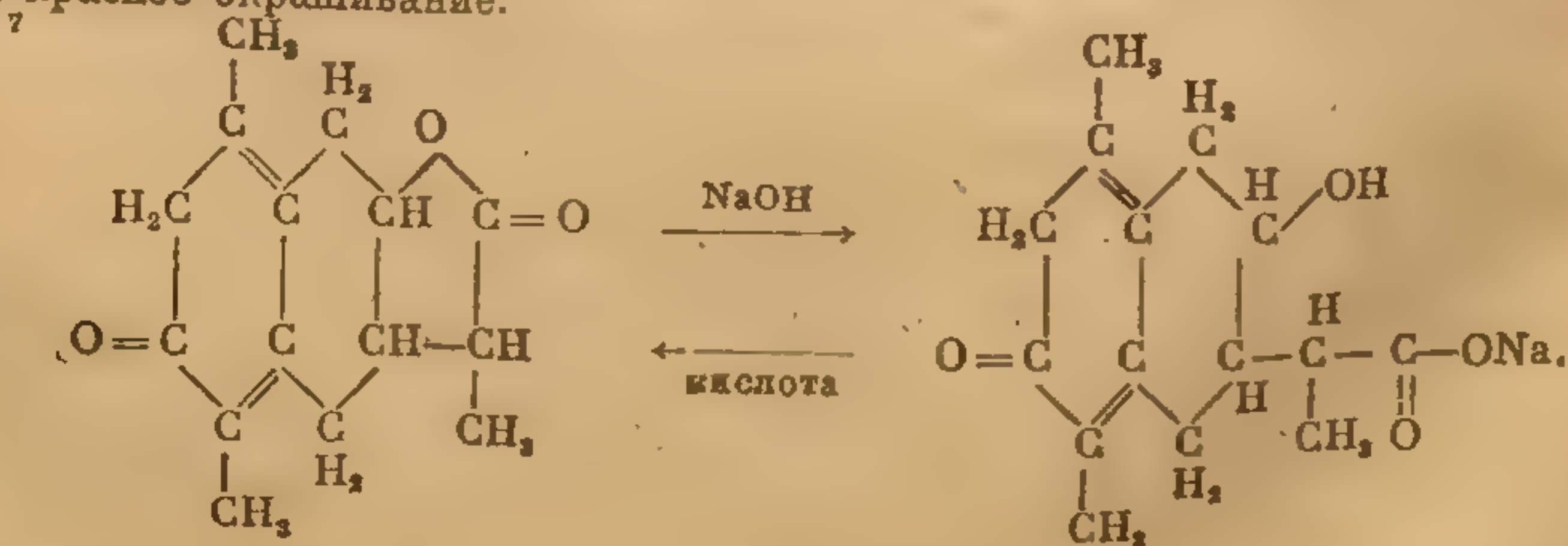
<sup>2</sup> H. Fühner, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologische Wege, 602 (Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, herausg. E. Abderhalden, Lieferung, 67).

<sup>3</sup> Одно только испытание нарывного действия не дает возможности открыть кантаридин, так как существуют и другие вещества, обладающие нарывным действием, например, «красный перец».

<sup>4</sup> Zijp, Chem. Zbl., II, 304, 1917.

<sup>5</sup> Микрохимические реакции кантаридина (кантаридинокислого аммония) см. G. Denegés, Chem. Zbl., II, 3816, 1935.

<sup>6</sup> Реакция окрашивания на кантаридин (Chem. Zbl., II, 76, 1892). Нитрование 50% HNO<sub>3</sub>; восстановление SnCl<sub>2</sub> + HCl (концентрированной); диазотирование (NaNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); при взаимодействии с нафтолом (в 10% NH<sub>3</sub>)—фиолетово-красное окрашивание.



которой по  
органов (с  
чивают ед  
и нагреван  
дукт через  
примесей,  
Остаток пр  
чением бен  
Если возмо  
и производ

1. Под  
2. Поже  
раствора е  
3. Санто  
трированно  
воды до по  
следы хлор  
окрашивани  
Продукт  
дают.

Гидрохи  
исключена  
подобно его  
улетучивает  
лении гидро

1. Хлорн  
зеленое окра

1 Все опер  
получить пред  
2 Об иссле  
3 Пирокате  
меньшее токс  
der chem. Тох  
С хлорным  
шивание.  
4 Цвет обу  
ния гидрохино  
боловой кислот



которой переходит при действии едких щелочей. Исследуемые части органов (свежие) и другие объекты смешивают с водой, подщелачивают едким натром (или по Драгендорфу известковым молоком) и нагревают несколько часов на водяной бане, процеживают продукт через марлю. Жидкость взбалтывают с бензолом для удаления примесей, подкисляют соляной кислотой и извлекают хлороформом. Остаток при надобности очищают растворением в едкой щелочи, извлечением бензолом и снова подкислением и извлечением хлороформом<sup>1</sup>. Если возможно, очищают остатки кристаллизацией из горячей воды и производят реакции<sup>2</sup>.

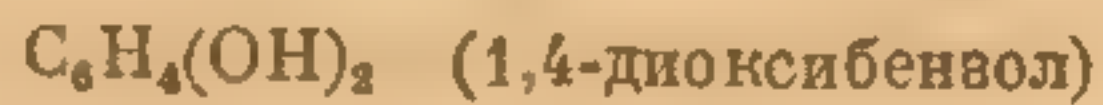
### Реакции сантонина (по Гадамеру)

1. Под влиянием солнечного света сантонин желтеет.
2. Пожелтевший сантонин принимает от алкогольного или водного раствора едких щелочей переходящее красное окрашивание.
3. Сантонин нагревают в пробирке на микрогорелке с концентрированной серной кислотой, разбавленной половинным объемом воды до появления желтого окрашивания, охлаждают, прибавляют следы хлорного железа и снова нагревают: появляется фиолетовое окрашивание (чувствительность 0,1 мг).

Продукты превращения сантонина в организме этих реакций не дают.

## МНОГОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

### ГИДРОХИНОН



Гидрохинон широко применяется в фотографии, в связи с чем не исключена возможность отравлений этим веществом. Гидрохинон, подобно его изомерам—пирокатехину (1, 2) и резорцину (1, 3)<sup>3</sup>, не улетучивается с водяным паром, как одноатомные фенолы. При отравлении гидрохиноном моча имеет темнозеленый цвет<sup>4</sup>.

### Реакции

1. Хлорное железо при осторожном добавлении дает сначала зеленое окрашивание (*хингидрон*), переходящее при избытке  $\text{FeCl}_3$

<sup>1</sup> Все операции производят «количественно» и взвешивают остаток, чтобы получить представление о максимальном количестве сантонина.

<sup>2</sup> Об исследовании мочи на продукт превращения см. Гадамер.

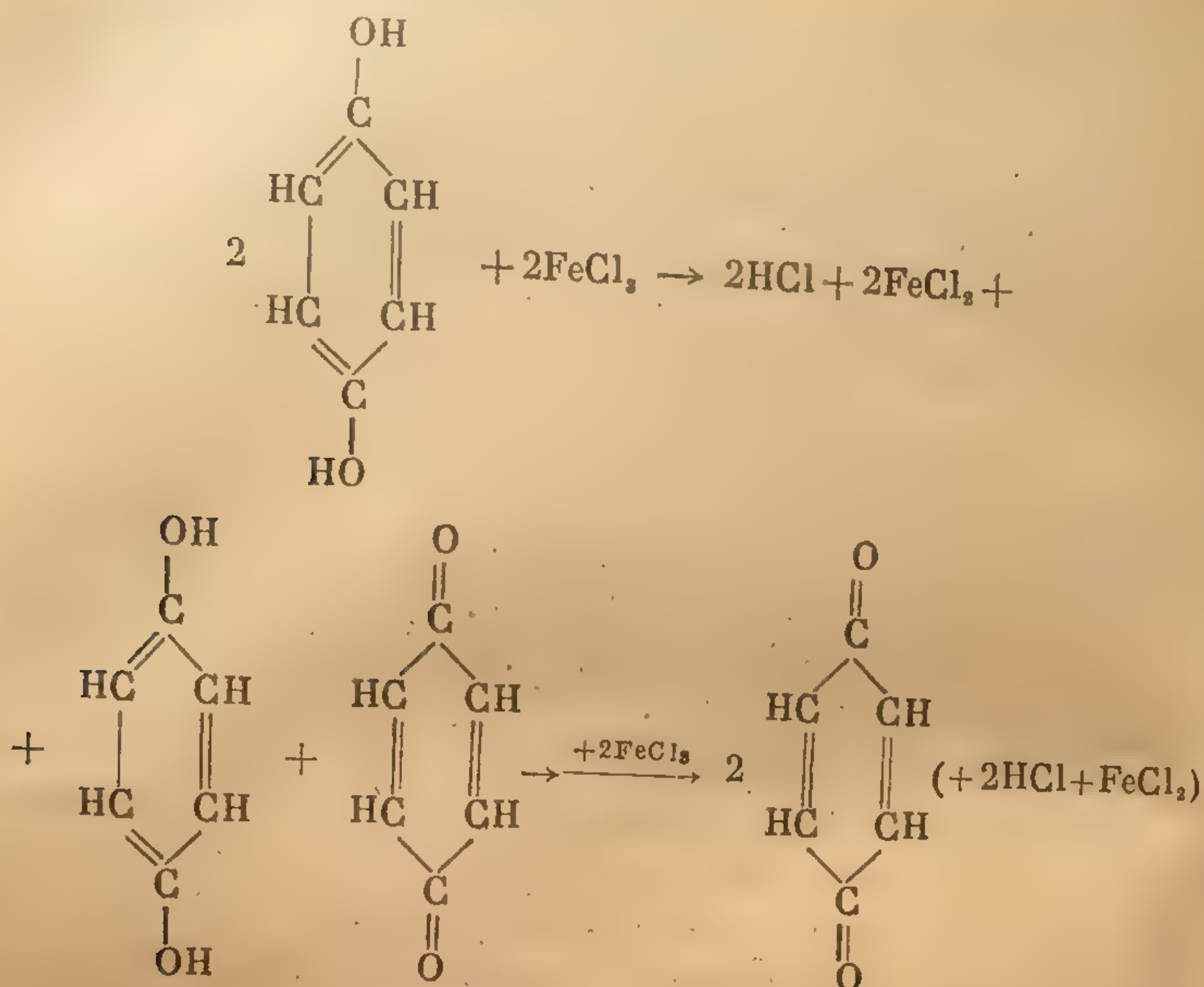
<sup>3</sup> Пирокатехин (ортодиоксибензол) и резорцин (метадиоксибензол) имеют меньшее токсикологическое значение, чем гидрохинон. См. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2 Aufl., 390, 1924.

С хлорным железом пирокатехин дает зеленое, резорцин—фиолетовое окрашивание.

<sup>4</sup> Цвет обусловлен присутствием *хингидрона* (продукта неполного окисления гидрохинона) в хинон:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (см. «Токсикологическое значение карболовой кислоты», стр. 60).



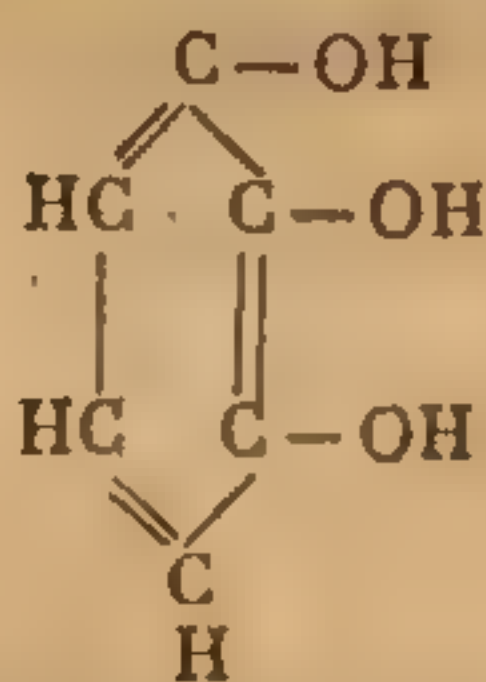
в желтое окрашивание (хинон):



2. Гидрохинон восстанавливает без нагревания аммиачный раствор серебра<sup>1</sup>.

3. Раствор гидрохинона по добавлении едкого натра буреет на воздухе.

#### ПИРОГАЛЛОЛ (РЯДОВОЙ ТРИОКСИБЕНЗОЛ)



Применяется как проявитель в фотографии; вследствие почернения при окислении употребляется для окраски волос<sup>2</sup>.

В связи с этим не исключена возможность отравления этими веществами.

<sup>1</sup> К раствору азотнокислого серебра прибавляют несколько капель раствора едкого натра, затем аммиака до растворения осадка.

<sup>2</sup> При этом часто применяется вторая жидкость—перекись водорода в щелочном растворе.

Кожа  
Моча

1. С  
которое  
2. П  
побурени

НИ

ДИВ

Необ  
лы и три  
можност  
Объем  
званным

Мочу  
ной серн  
эфиром.  
количест  
комнатно  
твору при  
чий дин  
цвет; при  
нитротол

Для  
твора сра  
ров, соде  
динения.

<sup>1</sup> Три  
время не  
названных  
и симметри

<sup>2</sup> Лема

<sup>3</sup> Спос

тие нитрос  
<sup>4</sup> О пре  
Nature, 154  
зается про



Кожа при действии пирогаллола окрашивается в темнобурый цвет. Моча отравленных также имеет темнобурю окраску.

### Реакции

1. С хлорным железом пирогаллол дает красное окрашивание, которое от углекислого кальция переходит в синее.

2. При смешивании с раствором щелочи происходит моментально побурение, затем почернение.

### НИТРОСОЕДИНЕНИЯ (НЕЙТРАЛЬНОГО ХАРАКТЕРА)

#### ДИНИТРОБЕНЗОЛ, ДИНИТРОТОЛУОЛЫ, ТРИНИТРОТОЛУОЛ (ТРОТИЛ)<sup>1</sup>

Необходимость в исследовании на динитробензол, динитротолуолы и тринитротолуол может возникнуть при решении вопроса о возможности профессиональных отравлений<sup>2</sup>.

Объектами исследования могут быть моча лиц, работающих с названными веществами, и воздух рабочих помещений.

#### Открытие в моче<sup>3,4</sup>

Мочу (лучше—суточное количество) сильно подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают в делительной воронке эфиром. Эфирные вытяжки сливают вместе, промывают небольшим количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в ацетоне и к раствору прибавляют 2—4 капли 5% раствора едкого натра: при наличии динитробензола жидкость окрашивается в сине-фиолетовый цвет; при наличии динитротолуола—в синий; в присутствии тринитротолуола—в красный.

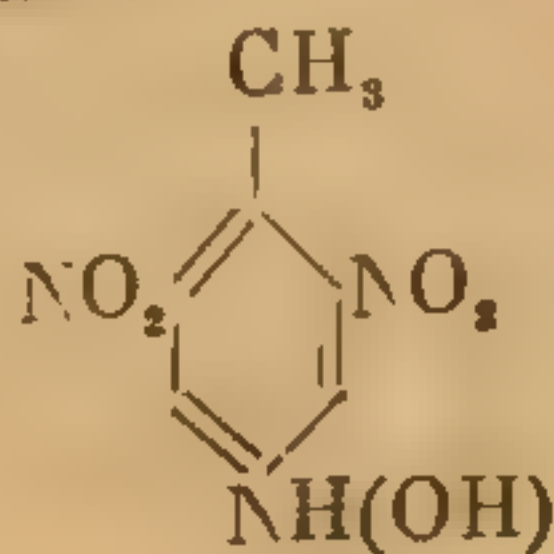
Для количественного определения окраску полученного раствора сравнивают с окраской равных объемов стандартных растворов, содержащих определенное количество данного полинитросоединения.

<sup>1</sup> Тринитробензол, сходный по реакции с тринитротолуолом, в настоящее время не имеет практического значения. Практическое значение из изомеров названных тел имеют: метадинитробензол; 1, 2, 4- и 1, 2, 6-динитротолуолы и симметричный (1, 2, 4, 6) тринитротолуол.

<sup>2</sup> Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 262, 264, 1923.

<sup>3</sup> Способ впервые был опубликован в первом издании руководства. Ср. открытие нитросоединений в моче. E. Elvove, Chem. Zbl., II, 68, 1920.

<sup>4</sup> О превращении в организме см. U. S. Public Health, Bull. № 285, I (1944), Nature, 154, 768 (1944), Biolog. Journ., 78, 60 (1944). В организме отчасти образуется производное гидроксиламина

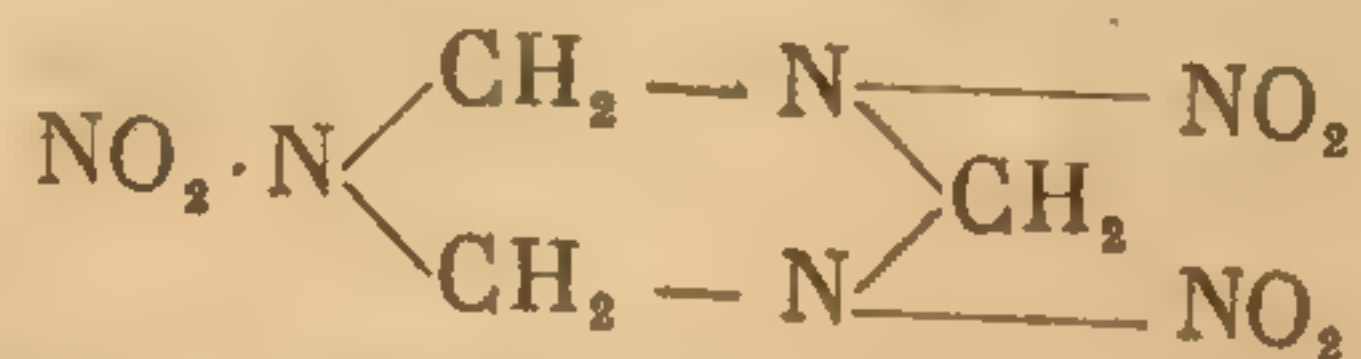




## Открытие в пыли воздуха

Воздух просасывают через поглотители с концентрированной серной кислотой и далее поступают, как при исследовании на толуол (стр. 63).

### ГЕКСОГЕН<sup>1</sup>



Взрывчатое вещество. Смеси его с крахмалом служат для специальных целей. Попытки использования такого крахмала в качестве пищи вели к смертельным отравлениям. Растворим в спирте, мало в эфире и хлороформе, но испарении которых получается в бесцветных и блестящих характерных кристаллах (сравнение под микроскопом с препаратом гексогена), мало растворим в воде, легче в горячей, растворим в жирах. Как нитрамин (в связи с содержанием группы  $\text{N}-\text{NO}_2$ ) разлагается концентрированной серной кислотой<sup>2</sup> с образованием азотистой кислоты.

### Реакции

1. Часть кристаллов в фарфоровой чашечке смешивают с каплей раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте<sup>3</sup>: синее окрашивание.

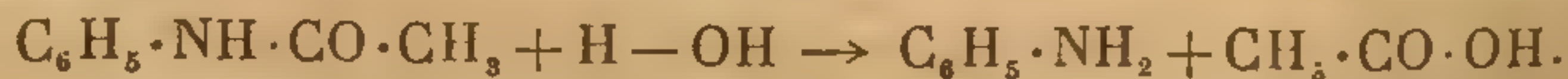
2. Часть кристаллов растворяют в концентрированной серной кислоте, разбавляют водою в 2—3 раза; по добавлении раствора сульфаниловой кислоты и стоянии 10—15 минут делают щелочным и добавляют щелочного (свежеприготовленного) раствора бета-нафтола: оранжево-красное окрашивание (азокраска).

3. Часть кристаллов растворяют в концентрированной серной кислоте и добавляют кодеина или морфина: синее окрашивание<sup>4</sup>.

### ПРОИЗВОДНЫЕ АНИЛИНА И ПАРА-АМИНОФЕНОЛА

АНТИФЕБРИН (АЦЕТАНИЛИД) ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), ФЕНАЦЕТИН (АЦЕТФЕНЕТИДИД)<sup>5</sup> ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ )

Известны многочисленные случаи отравлений антифебрином при приеме больших доз<sup>6</sup>. Ядовитость обуславливается переходом его в анилин:



<sup>1</sup> Получается действием азотной кислоты на гексаметиленetetрамин.

<sup>2</sup> Публикуется впервые по наблюдениям МОСМЭ.

<sup>3</sup> Приблизительно 0,01 дифениламина на 100 ч. концентрированной серной кислоты и 16 ч. воды.

<sup>4</sup> Наблюдение С. М. Соколова.

<sup>5</sup> Фенетидиды—продукты замещения водорода в аминогруппе фенетидинов на остатки кислот. Фенетидины—эфиры пара-аминофенола  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ .

<sup>6</sup> Дозы в 1 г уже вызывали отравления.



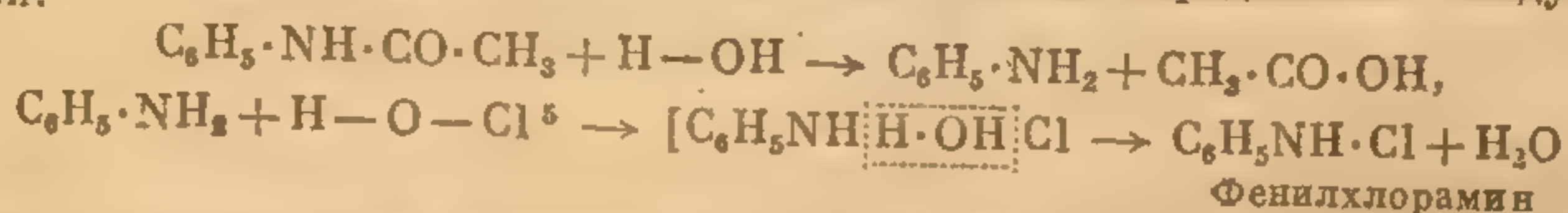
Известны также случаи отравлений<sup>1</sup> и самоотравлений фенацетином.

## Общие реакции производных анилина и пара-аминофенола

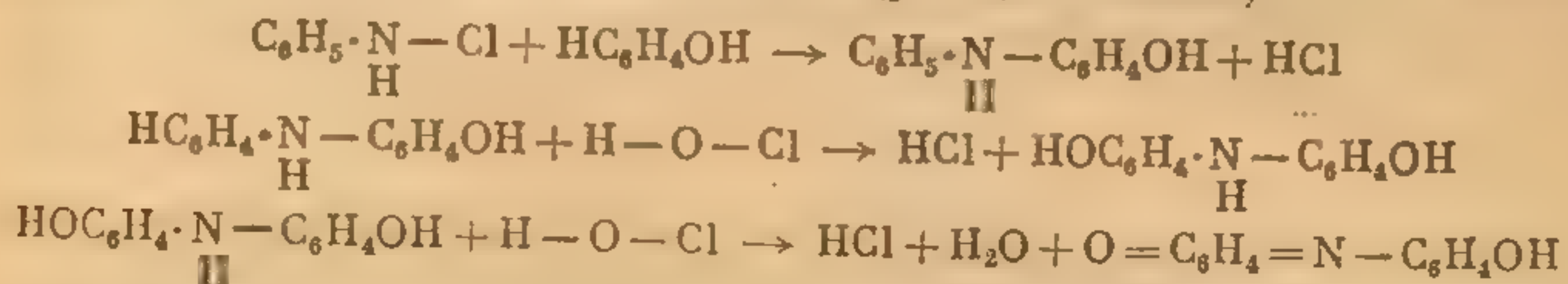
1. *Индофеноловая реакция*. Остаток по испарении хлороформного извлечения кипятят приблизительно одну минуту с концентрированной соляной кислотой (омыление ацетильной группы). Жидкость по охлаждении разбавляют водой (до 2 см<sup>3</sup>), прибавляют каплю раствора карболовой кислоты и несколько капель раствора хлорной извести<sup>2</sup>: при взбалтывании появляется *красно-фиолетовое окрашивание*.

Далее подщелачивают аммиаком: появляется (иногда через несколько минут) *синее окрашивание*<sup>3</sup>.

Происходящие с антифебрином<sup>4</sup> реакции можно представить следующей схемой:



Фенилхлорамиин при конденсации и дальнейшем окислении хлорноватистой кислотой<sup>6</sup> дает *красно-фиолетовый* продукт (реакция анилина)<sup>7</sup>.



Синее окрашивание характерно для анилина (и пара-аминофенола) только при наличии получающегося вначале *красно-фиолетового окрашивания*, так как один фенол в аммиачном растворе дает от хлорной извести синее окрашивание.

2. *Реакция образования азокраски*. Полученный кипячением солянокислый раствор охлаждают по возможности до 0°, прибавляют (по каплям) несколько капель раствора азотистокислого натрия

<sup>1</sup> Подобно антифебрину, уже медицинские дозы фенацетина в 0,5 г, часто повторяемые, приводили к смертельным отравлениям (Kroenig, Verein für innerliche Med., 1895; Gadamer, 467).

<sup>2</sup> Раствор хлорной извести должен быть свежеприготовленным (вследствие легкости разложения).

<sup>3</sup> Образование краски «индофенола».

<sup>4</sup> Аналогичную схему можно написать и для фенацетина.

<sup>5</sup> Хлорная известь представляет собой смесь хлорноватистокислого кальция  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , хлористого кальция  $\text{CaCl}_2$  и гидрата окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



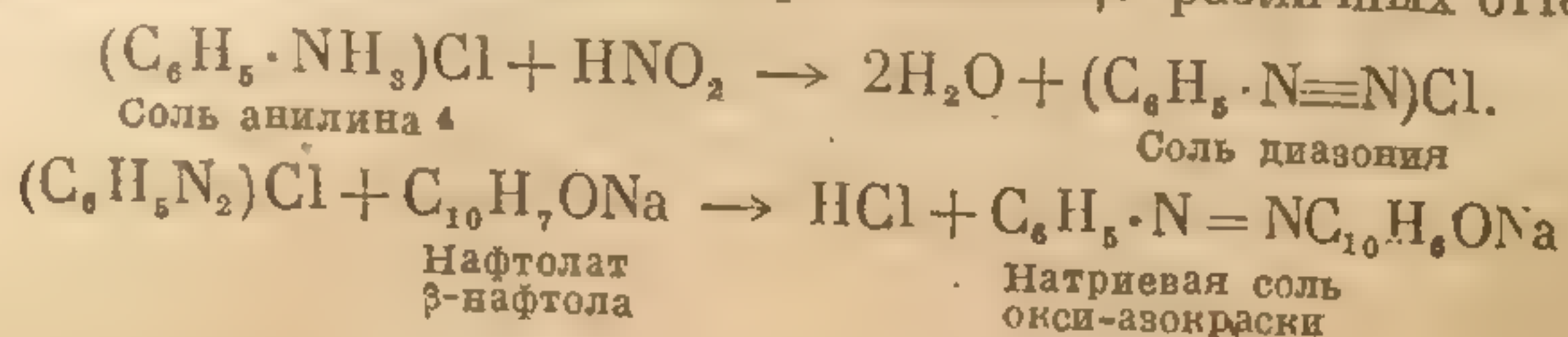
<sup>6</sup>  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$  (идет на окисление).

<sup>7</sup> Также пара-аминофенола.

В щелочном растворе (добавление избытка аммиака) фенилхлорамиин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{Cl}$  вступает в реакцию с фенолом (с его подвижным водородом в паре-положении). Продукт реакции далее окисляется, образуя одно из звеньев молекулы индофенола.

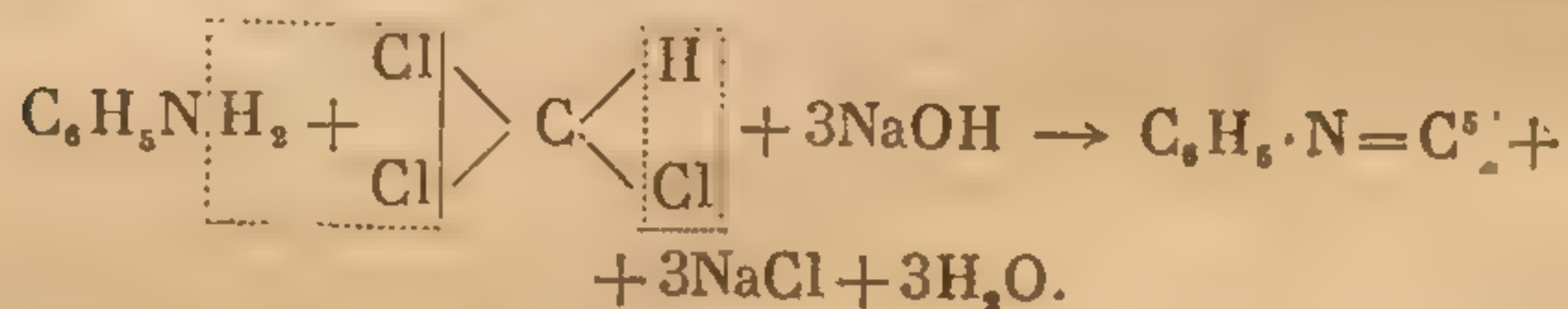


NaNO<sub>2</sub> (1%) до тех пор, пока при смачивании капель жидкости подкрахмальной бумажки<sup>1</sup> не появится посинение (выделение йода избытком азотистой кислоты); тогда к жидкости прибавляют слой щелочного<sup>2</sup> раствора β-нафтола: появляется *красное кольцо* различных оттенков<sup>3</sup>.



### Частные реакции антифебрина

1. Небольшое количество остатка (по испарении хлороформенного извлечения) кипятят с алкогольным раствором едкого натра и несколькими каплями хлороформа: ощущается запах *изонитрила* (реакция первичного амина-анилина).



2. Часть остатка смешивают с *концентрированной* серной кислотой и несколькими каплями этилового алкоголя; смесь нагревают несколько минут на кипящей водяной бане и *по охлаждении осторожно* разбавляют водой: ощущается запах *уксусноэтилового эфира*.

В чистом виде *антифибрин* образует бесцветные прозрачные кристаллы, трудно растворимые в холодной воде (1 : 230) с температурой плавления 113—114°.

### Частные реакции фенацетина

1. Часть остатка (по испарении хлороформенного извлечения) кипятят с соляной кислотой (стр. 217), охлаждают и прибавляют не-

<sup>1</sup> Иодокрахмальную бумажку готовят, смачивая фильтровальную бумагу раствором иодистого калия и крахмального клейстера и высушивая. Бумажка не должна синеть при смачивании разведенной кислотой (посинение укажет на присутствие в КJ иодноватокислого калия KJO<sub>3</sub>).



<sup>3</sup> Образование *азокраски* является характерной реакцией *первичной* аминогруппы в ароматическом соединении.

<sup>4</sup> Аналогично из пара-аминофенола образуется его соль H—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>·Cl, из *фенетидина* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>·Cl.

<sup>5</sup> Для уничтожения запаха *изонитрила* жидкость подкисляют разведенной серной кислотой и кипятят.

сколько к  
красное о  
2. Пр  
образован  
чается та  
3. С р  
дает желт  
красное).  
желтые и

В 1892  
а потому  
кристаллы  
ядовитого  
Из нас  
температур  
кристалло  
Питье так  
некоторых  
Трудно рас

Из спир  
кристаллов  
1. При  
окрашиван  
с фенацети  
2. Нагр  
нии добавл  
на бумажк  
клейстером  
бавляют св  
оранжево-к

<sup>1</sup> При те  
щее в зелено  
<sup>2</sup> Антифе  
<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O  
+H<sub>2</sub>O. Если  
кристаллизон  
деляют точку  
229, 456, 189  
<sup>4</sup> Углов,  
<sup>5</sup> Ученый  
Кравкова, Х  
в 1941 г. сам  
в получении  
Kling, D. B  
что дульцин



сколько капель 2% раствора хромового ангидрида: появляется рубино-красное окрашивание<sup>1</sup>.

2. Проба на уксусную кислоту (см. Антифебрин, реакция 2): образование уксуснокислого эфира при наличии фенацетина получается так же, как при наличии антифебрина.

3. С разведенной азотной кислотой при нагревании фенацетин дает желтое окрашивание<sup>2</sup> (при больших концентрациях — оранжево-красное). При достаточной концентрации по охлаждению выделяются желтые иголки нитрофенацетина<sup>3</sup>.

### ДУЛЬЦИН. ЭТОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНА ( $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ )

В 1892 г. появился суррогат сахара, легко приготавливаемый, а потому и более дешевый. Дульцин представляет собой бесцветные кристаллы. Под влиянием кислот гидролизуетсся с образованием более ядовитого фенетидина<sup>4</sup> (этоксипанилина  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ).

Из насыщенных водных растворов (растворимость при обычной температуре 1 : 800) при понижении температуры выделяется в виде кристаллов, скопляясь в остатке жидкости (например, сиропа). Питье таких жидкостей с большим количеством дульцина вело в некоторых случаях к смертельным отравлениям маленьких детей<sup>5</sup>. Трудно растворим в эфире и хлороформе, легко в спирте.

### Реакции дульцина

Из спиртового извлечения содержимого желудка выделяется в виде кристаллов (очищается кристаллизацией из горячей воды).

1. При нагревании с разведенной азотной кислотой желтое окрашивание [образование нитрофенетидина (реакция общая с фенацетином)].

2. Нагревают с соляной кислотой (1,12), к раствору по охлаждению добавляют 1% раствора нитрита натрия (до выделения пода на бумажке, смоченной раствором подида калия и крахмальным клейстером). Спустя 5—10 минут подщелачивают едким натром и прибавляют свежеприготовленного раствора бета-нафтола в едком натре: оранжево-красное окрашивание.

<sup>1</sup> При тех же условиях антифебрин дает желтое окрашивание, переходящее в зеленое (соли окиси хрома).

<sup>2</sup> Антифебрин не дает окрашивания.

<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) + \text{H}_2\text{O}$ . Если возможно, нитрофенацетин отфильтровывают, промывают, перекристаллизовывают, высушивают между листами фильтровальной бумаги и определяют точку плавления (103°). W. Auternieth и O. Hinsberg, Arch. der Pharm., 229, 456, 1891.

<sup>4</sup> Углов, Archiv f. Hygiene, 95, 89 (1925).

<sup>5</sup> Ученый медицинский совет в 1917 и 1919 гг., по отзывам проф. Лихачева, Кравнова, Хлопина, Гулевича и Зелинского, признал дульцин вредным, но в 1941 г. санитарным надзором Наркомздрава СССР, вследствие трудностей в получении сахара, допущен к употреблению. Опыты на животных André Kling, D. Baret, S. Ruiz, Chem. Abstr., 38, 1844 и 3360 (1944) показывают, что дульцин обладает кумулятивными свойствами.



3. При нагревании сухого дульцина происходит выделение аммиака.

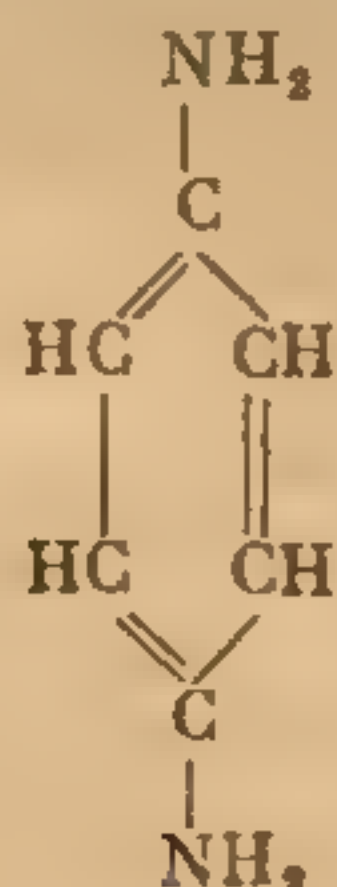
4. При кипячении дульцина с раствором едкого барита образуется осадок углекислого бария (гидролиз остатка мочевины).

5. При кипячении дульцина с нитратом серебра получается фиолетовое окрашивание, которое от добавления нагретого этилового спирта делается виннокрасным.

### Реакции фенетидина (продукта гидролиза дульцина)

Фенетидин дает вышеописанные реакции 1 и 2. Для констатирования фенетидина (как примеси при производстве<sup>1</sup> или как продукта гидролиза дульцина) при реакции 2 не производят гидролиза соляной кислотой, а при диазотировании подкисляют уксусной кислотой.

### ПАРА-ФЕНИЛЕНДИАМИН<sup>2,3</sup>



Входит в состав различных красок для окрашивания волос: вызывает воспаление кожи и явления общего отравления. Применяется для окраски мехов и при недостаточной работе органов охраны труда может вызвать профессиональные отравления. При неполном окислении оставшийся пара-фенилендиамин может вызывать дерматиты. Некоторые авторы объясняют это явление особой чувствительностью. Решает вопрос описанное ниже испытание<sup>4</sup>.

Для открытия пара-фенилендиамина в красках для волос, представляющих жидкости, их слабо подщелачивают (прибавляют сернистого аммония для предупреждения окисления) и извлекают эфиром.

Эфирную вытяжку испаряют, остаток очищают возгонкой. Для этого остаток помещают в фарфоровый тигель, покрывают часовым

<sup>1</sup> Дульцин получают нагреванием мочевины и фенетидина



<sup>2</sup> Обыкновенно применяется его хлористоводородная соль. Под названием урсол (Д) она часто применяется при окраске мехов.

<sup>3</sup> Открытие метафенилендиамина, наряду с другими диаминами, см. *Griebel u. Weiss, Zschr. Untersuch. Lebensmitteln*, 67, 86.

<sup>4</sup> Открытие пара-фенилендиамина; ванилин в концентрированной соляной кислоте дает с пара-соединением красное окрашивание (отличие от других диаминов). *Griebel u. F. Weiss, Zschr. f. Untersuch. Lebensmitteln*, 65, 419.

стеклом,  
(см. возго  
окрашива  
ратура  
фениленди

Для д  
в воде

1. С н  
( $\text{NaNO}_2$ )

при подш

2. С и

дает бел

3. С со

чается фи

4. С а

чается си

При и

нагревани

минут бур

красное, с

5% раство

переходит

фтолдисул

вающую ф

Барбит  
кислоте (у

различным  
наиболее п  
ний верона

люминал:



стеклом, вогнутой поверхностью вниз, и нагревают на песчаной бане (см. возгонку бензойной кислоты, стр. 208). Кристаллический возгон окрашивается затем, вследствие окисления, в бурый цвет; температура плавления его—около 140° (совершенно чистый парафенилендиамин плавится при 147°).

Для дальнейшего исследования полученный возгон растворяют в воде и слабо подкисляют разведенной соляной кислотой.

1. С несколькими каплями 5% раствора азотнокислого натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) жидкость принимает *желтое окрашивание*, переходящее при подщелачивании едким натром в темное, буро-красное.

2. С избытком раствора хлорной извести парафенилендиамин дает белый хлопчатый осадок *хинондихлорамина*.

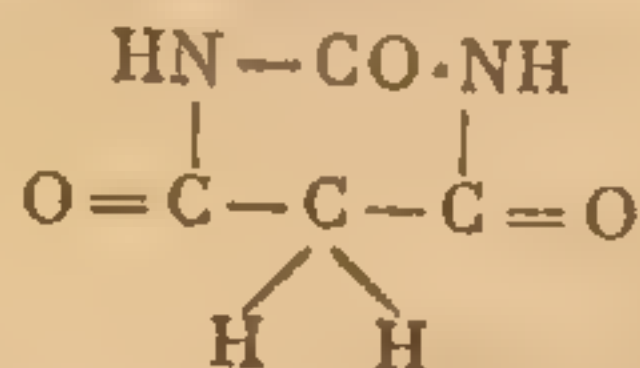
3. С сероводородом и хлорным железом при нагревании получается *фиолетовое окрашивание*.

4. С анилином и небольшим количеством хлорного железа получается *синее окрашивание* (образование *индамина*).

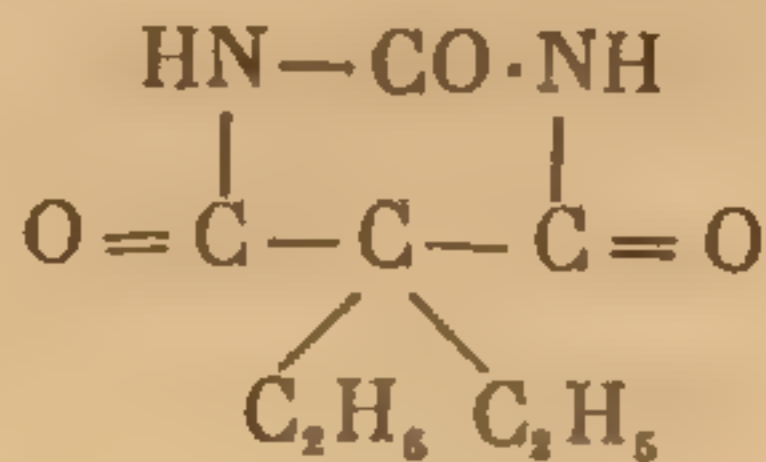
При исследовании окрашенных волос<sup>1</sup> их обрабатывают при нагревании разведенной соляной кислотой (1 : 4). Кипятят несколько минут бурый раствор, причем окрашивание переходит в вишнево-красное, фильтруют, охлаждают и прибавляют несколько капель 5% раствора азотнокислого натрия. При этом вишнево-красный цвет переходит в желтобурый. Полученная соль *дiazония* дает с  $\beta$ -нафтолсульфоновой кислотой яркую *фиолетовую* окраску, окрашивающую фильтровальную бумагу в *синий* цвет.

### БАРБИТУРАТЫ

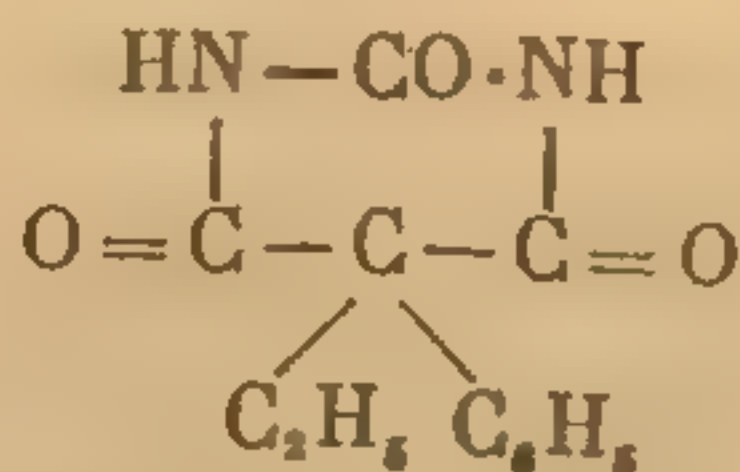
Барбитураты—продукты замещения водорода в барбитуровой кислоте (уреиде малоновой кислоты)



различными радикалами (например, в веронале этилами). У нас наиболее применяются и дают случаи судебнохимических исследований веронал:



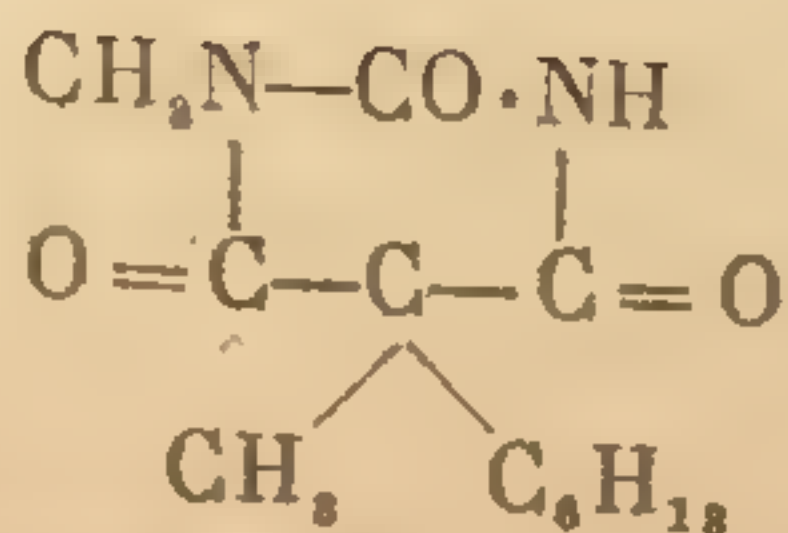
люминал:



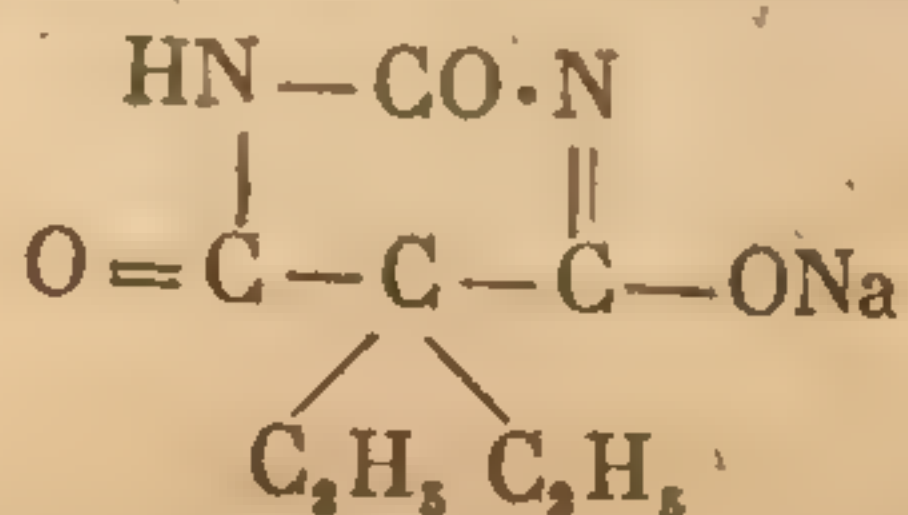
<sup>1</sup> Erdmann, Zschr. f. angewandte Chemie, 18, 1377 (1905).



и гексенал (эвипан):



Барбитураты с щелочами дают растворимые в воде эноляты, в виде которых часто применяются, например, веронал → мексинал:



Эноляты не извлекаются хлороформом, и поэтому барбитураты извлекаются только из кислого раствора.

Барбитурат (преимущественно веронал и люминал) дали многочисленные отравления<sup>1</sup>: несчастные случаи (вследствие смещений с другими медикаментами, преувеличенных доз и т. п.) и самоубийства. Барбитураты стойко противостоят разрушению в трупе (А. И. Костякова находила веронал через 6 недель, Папцер—через 4 недели, Крафт—даже через 1½ года).

### Общие реакции барбитуратов<sup>2</sup>

Полученный из кислого извлечения барбитурат подвергают очистке: растворяют добавлением едкой щелочи, если нужно фильтруют, подкисляют снова и извлекают хлороформом.

1. Часть остатка растворяют на предметном стекле в капле концентрированной серной кислоты. По разбавлении каплей воды получают сначала аморфный осадок, который минут через 15—20 делается кристаллическим с кристаллами, характерными под микроскопом для того или другого барбитурата<sup>3</sup>: для люминала—иглы, группирующиеся в сфероиды, для веронала—прямоугольные призмы, для эвипана—пушистые ветки. Сравнивают форму кристаллов с формой кристаллов, полученных при тех же условиях из стандартных препаратов барбитуратов.

2. Часть остатка из кислого раствора помещают в фарфоровую чашечку и подводят каплю смеси из равных объемов раствора кобаль-

<sup>1</sup> Отравление барбитуратами. В. И. Прозоровский, Сборник работ ГНИИС, Судебная медицина, стр. 54, 1940.

<sup>2</sup> Из большого числа реакций на многочисленные барбитураты в дальнейшем приводятся частные реакции наиболее ходких. Рассмотрение других барбитуратов см. А. И. Костякова, Сборник работ Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 59, 1940, и диссертация, Московский фармацевтический институт (1945).

<sup>3</sup> А. И. Костякова, Сборник работ ГНИИС, стр. 63, М., 1940.



та и 25% раствора аммиака: при наличии барбитурата постепенно появляется красно-фиолетовое окрашивание<sup>1</sup>.

### ВЕРОНАЛ (БАРЕПТАЛ)

Веронал в больших дозах вызывает смертельные отравления.

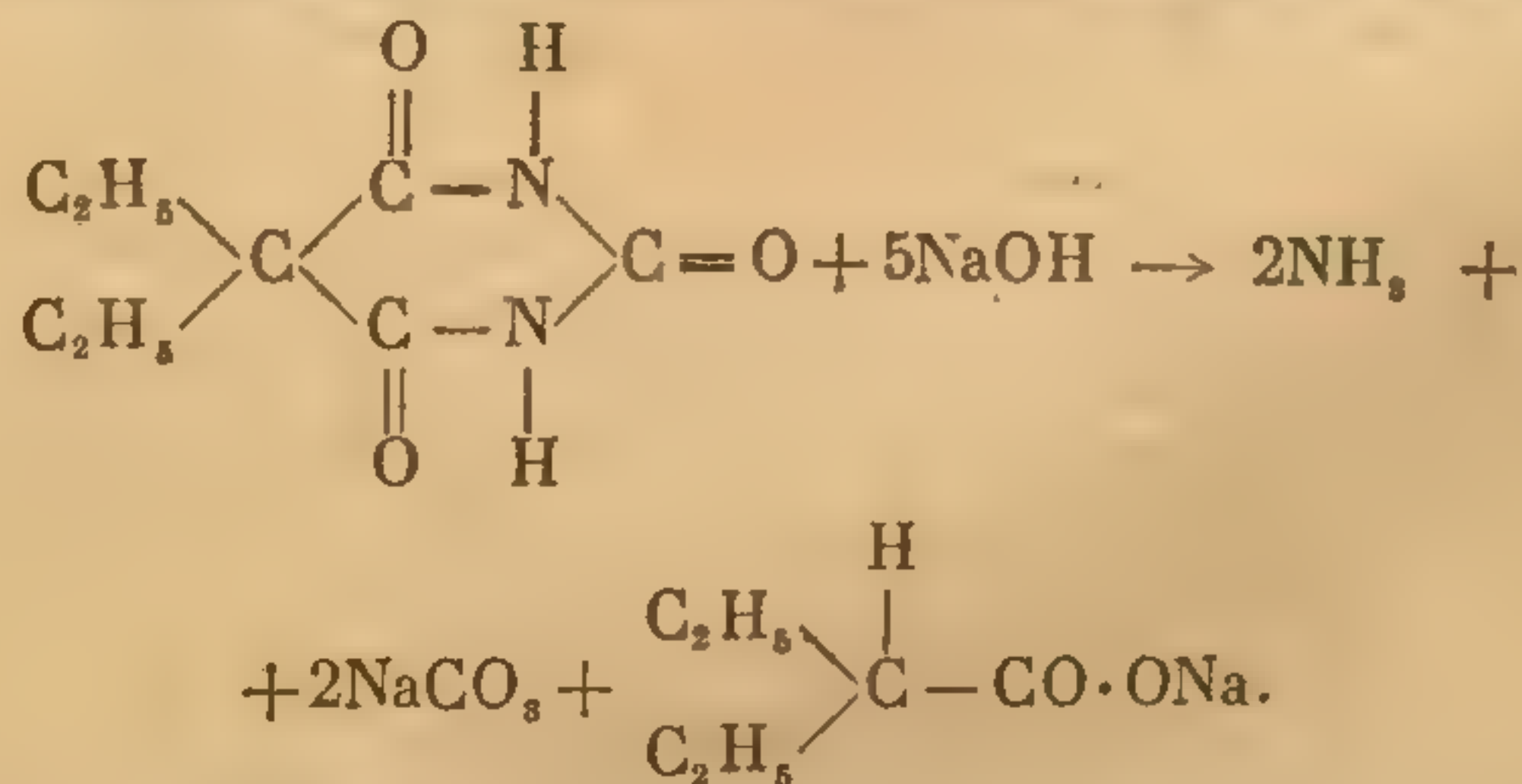
#### Открытие

Остаток по испарении хлороформной вытяжки из кислого раствора растворяют в горячей воде, раствор обесцвечивают животным углем. Жидкость подщелачивают едким натром и очищают повторным извлечением эфиром. Затем подкисляют разведенной серной кислотой и извлекают веронал эфиром. По испарении эфирного извлечения при *достаточном* количестве веронала получается *кристаллический* остаток.

1. Остаток подвергают возгонке. Полученное вещество (обыкновенно в виде твердых игл) плавится при 187—188°<sup>2</sup>.

Смешивают исследуемую пробу с чистым вероналом и снова определяют температуру плавления. При наличии веронала добавление последнего не понижает точки плавления. Далее возгон (форму кристаллов) сравнивают с возгоном чистого веронала (см. ниже).

2. При сплавлении *возгона* в фарфоровом тигельке с едким натром образуется аммиак, а при подкислении раствора сплава выделяется угольный ангидрид и ощущается запах, напоминающий запах прогорклого масла (диэтилуксусная кислота—изомер капроновой кислоты) (это возможно при достаточном количестве веронала).



3. Часть возогнанного остатка помещают на предметном стекле и прибавляют раствор хлор-цинк-иода (1—2 капли): образуются окрашенные прямоугольные пластинки<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Эрдес (J. Erdős) (Chem. Zbl., I, 3460, 1930) приводит случай, когда при отравлении 15 г веронала с мочой за первые сутки выделилось 2,0 г, за вторые—3,1 г, за третьи—1,1 г.

<sup>2</sup> Чистый веронал плавится при 191°. Gadamer, Lehrbuch der Chem. Toxikologie, 2 Aufl., 456, 1924.

<sup>3</sup> Приготовление хлор-цинк-иода: 60 ч. ZnCl<sub>2</sub> растворяют в 34 ч. воды, в полученной жидкости растворяют 6 ч. KI и добавляют иода столько, сколько может раствориться (признак—осадок на дне).



### Микрохимическое открытие веронала<sup>1</sup>

1. Характерной для веронала является реакция<sup>2</sup> с водным аммиаком и раствором нитрата серебра. Чувствительность реакции—0,003 мг веронала в капле.

*Воспроизведение реакции:* одну каплю раствора веронала помещают на предметное стекло, высушивают ее и затем смешивают с 1—2 каплями 5% аммиачного раствора серебра: через 10—15 минут на краях капли образуются кристаллы в виде челноков, позже—друз (рис. 17).



Рис. 17. Продукт реакции веронала с аммиачным раствором серебра.

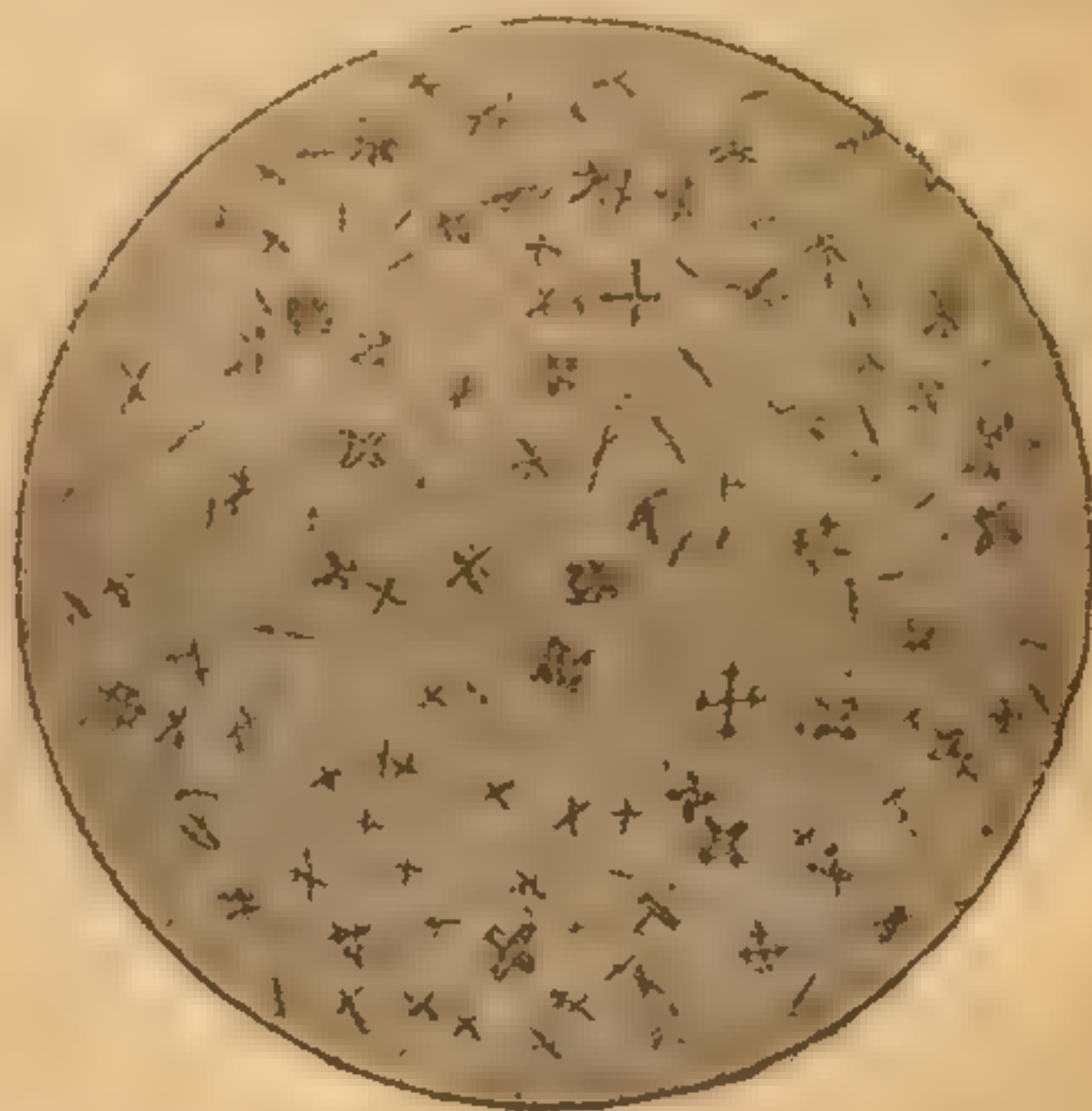


Рис. 18. Продукт реакции веронала с аммиачным раствором сульфата меди.

Другие вещества, извлекаемые из кислого раствора, как салициловая и бензойная кислота, кантаридин, дают кристаллические осадки иного вида. Кофеин кристаллического осадка не дает.

2. Реакция веронала с 3% раствором сернокислой меди в присутствии небольшого избытка пиридина также является характерной для веронала. Чувствительность реакции—0,02 мг веронала в капле.

*Воспроизведение реакции:* одну каплю аммиачного раствора веронала помещают на предметное стекло и высушивают на воздухе, затем прибавляют 1—3 капли 10% водного аммиака и 1—2 капли 3% раствора сульфата меди в присутствии пиридина: тотчас же появляется муть фиолетового цвета<sup>3</sup>, а через 2—3 минуты по краям

<sup>1</sup> Описание микрохимического открытия принадлежит Е. Рождественской.

<sup>2</sup> Ср. Микрореакции веронала: *Tunmann*, Chem. Zbl., II, 137, 1917; *van Itallie*, Chem. Zbl., IV, 801, 1919; Е. Рождественская, Фармация, № 4, 1938. Бюллет. по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939 г.

<sup>3</sup> Необходимо отметить, что фиолетовая окраска комплексного медного производного веронала является характерной для группировки атомов  $—CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot OC—$ , находящейся в веронале, дающей с солями меди «биуретовую» реакцию, свойственную самому биурету ( $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ ), белкам и другим веществам, имеющим группировку  $—CO \cdot NH \cdot OC—$ .



капли становятся заметными при малом увеличении красивые кристаллы слабофиолетового цвета в виде крестов, друз, звездочек и прямоугольников с отрезками, сохраняющимися некоторое время (рис. 18).

Салициловая и бензойная кислоты, кантаридин, кофеин, фенацетин не дают кристаллических осадков.

## ЛЮМИНАЛ

### Реакции

1. Растворяют часть остатка (около 0,1 г) в концентрированной серной кислоте, припешивают 0,5—1 см<sup>3</sup> раствора формалина (3%)

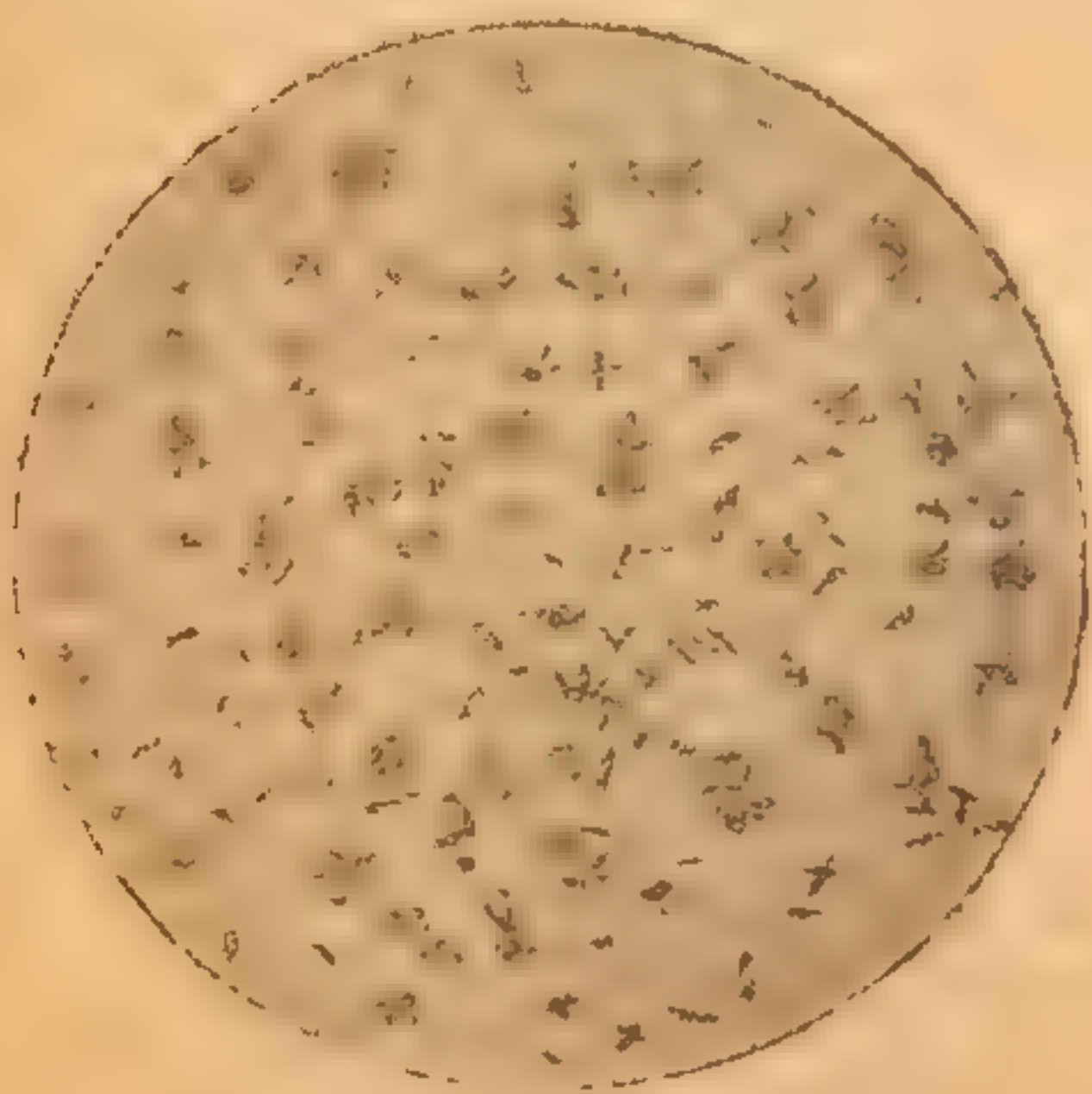


Рис. 19. Кристаллы люминала с  $\text{CuSO}_4$  и пиридином.



Рис. 19а. Кристаллы люминала, выделенные кислотами из раствора.

и нагревают 1 минуту на водяной бане: темнокрасное (при малых количествах люминала—розовое) окрашивание.

2. Часть остатка нитруют, прибавляя концентрированную серную кислоту (уд. в. 1,84), содержащую азотнокислый аммоний (10%), при 30-минутном нагревании на водяной бане. По охлаждении выливают в воду: при стоянии выпадает желтый осадок. а) Полученный осадок **восстанавливают** при помощи соляной кислоты и цинка в аминсоединение. Затем добавляют несколько капель 1% раствора нитрита натрия (диазотирование). Спустя 5—10 минут подщелачивают едким натром и добавляют щелочный раствор бета-нафтола: красное окрашивание (образование азокраски). б) Часть осадка после нитрования (при следах остатка жидкости извлекается эфиром, эфир испаряется) растворяется в ацетоне и добавляется (при смешивании) несколько капель разведенного раствора щелочи (например, 5%): фиолетовое окрашивание (Костякова)<sup>1</sup>.

3. Температура плавления люминала 173—174°.

<sup>1</sup> Реакции 1 и 2 на бензольное кольцо, поэтому их дают и другие барбитураты с бензольным кольцом (нами не рассматриваемые).



Из  
осаждает  
раствор  
в избы

Час

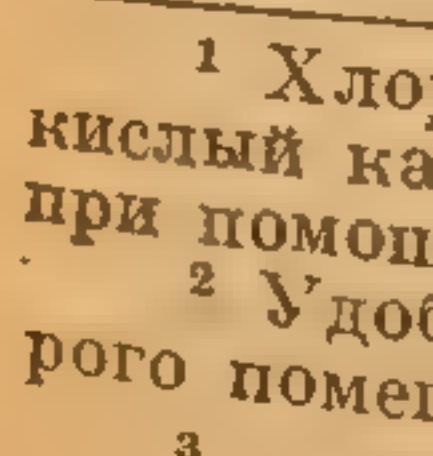
вают х.  
ке на  
остаток  
аммиака  
окраши  
3,7-димер

- Для  
в четыре  
Далее п  
лен едк  
Коли  
остатка  
ния при

# ИЗВЪ

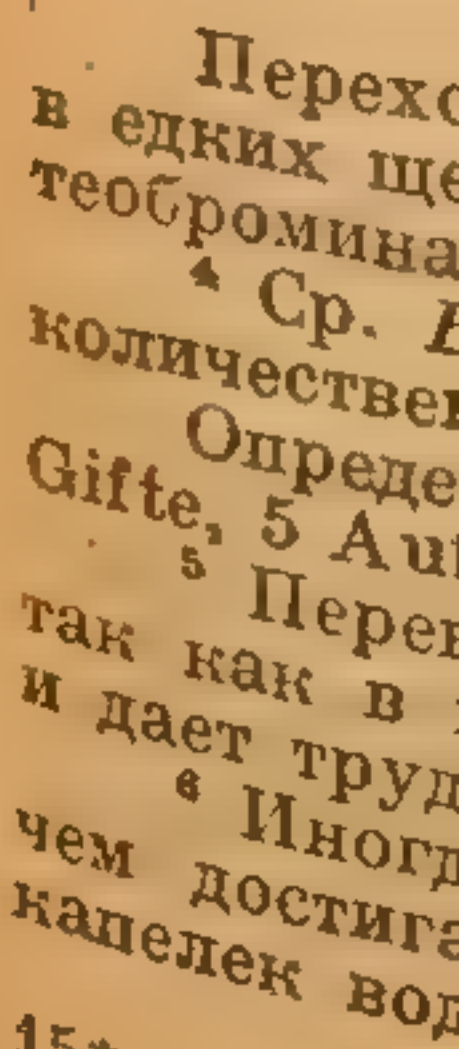
## После

к ней пр  
вторно и  
пока про  
заметног  
мывают



По испарении хлороформенного раствора кофеин часто остается в виде плотно приставших к стеклу характерных концентрических сrostков из игл. При нагревании кофеин возгоняется.

**2** Пурин:



<sup>5</sup> J. Gadamer Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2 Aufl., 459, 1924.



Из общих реактивов на алкалоиды (см. ниже, стр. 231) кофеин осаждают: фосфомолибденовая и фосфоровольфрамовая кислоты, раствор подкислого висмута в подкислом калии. Осадки растворяются в избытке реактива.

### Реакции

Часть остатка (по испарении хлороформенного извлечения) обливают хлорной водой<sup>1</sup> и раствор выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха: получается *красный* или *краснобурый* остаток, который от следов аммиака (поднесение капли водного аммиака на стеклянной палочке)<sup>2</sup> принимает *пурпурно-фиолетовое* окрашивание. Эту реакцию дает и *теобромин* (3,7 диметил-ксантин, 3,7-диметил-2,6-оксипуриин)<sup>3</sup>.

Для отличия может служить *нерастворимость теобромина* в четыреххлористом углероде (CCl<sub>4</sub>) при комнатной температуре. Далее при извлечении хлороформом раствора, к которому прибавлен едкий натр до щелочной реакции, извлекается только кофеин.

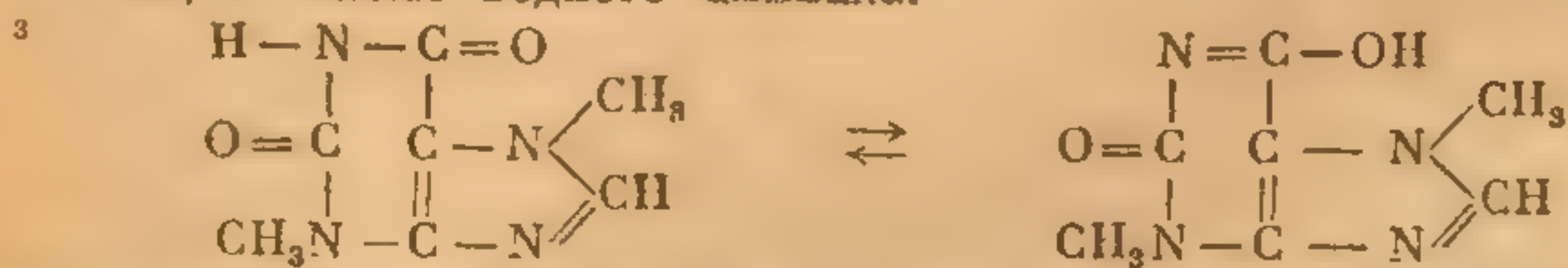
Количество кофеина можно приблизительно определить по весу остатка после испарения хлороформенного извлечения и высушивания при 100°. до постоянного веса<sup>4</sup>.

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА. ОТКРЫТИЕ АЛКАЛОИДОВ

После очистки кислой водной жидкости хлороформом (стр. 200) к ней прибавляют водного аммиака до ясно щелочной реакции и *повторно* извлекают в делительной воронке хлороформом<sup>5</sup> до тех пор, пока проба по испарении на часовом стеклышке не перестанет давать заметного остатка. Хлороформенные вытяжки сливают вместе, промывают весьма малым количеством воды<sup>6</sup>, профильтровывают через

<sup>1</sup> Хлорную воду удобно приготовить, поместив в пробирку хлорноватокислый калий (KClO<sub>3</sub>) и соляную кислоту и пропуская выделяющийся хлор при помощи соединительной трубки в другую пробирку с водой.

<sup>2</sup> Удобно чашечку покрыть часовым стеклом, на нижней поверхности которого помещена капля водного аммиака.



Переход теобромина в энольную форму обуславливает растворимость его в едких щелочах (образование соли), вследствие чего хлороформ не извлекает теобромину из таких растворов.

<sup>4</sup> Ср. Bock u. Bech Larsen, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm., 81, 15, 1917, количественное определение кофеина во внутренностях.

Определение кофеина в кофе и чае см. W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte, 5 Aufl., 570, 1923.

<sup>5</sup> Перевертывая воронку 40—50 раз, но отнюдь не встряхивая жидкость, так как в последнем случае хлороформ раздробляется на мельчайшие капли и дает трудно делимую эмульсию.

<sup>6</sup> Иногда промывание производят насыщенным раствором поваренной соли, чем достигается лучшее отделение распыленных в хлороформе мельчайших капелек водной жидкости.



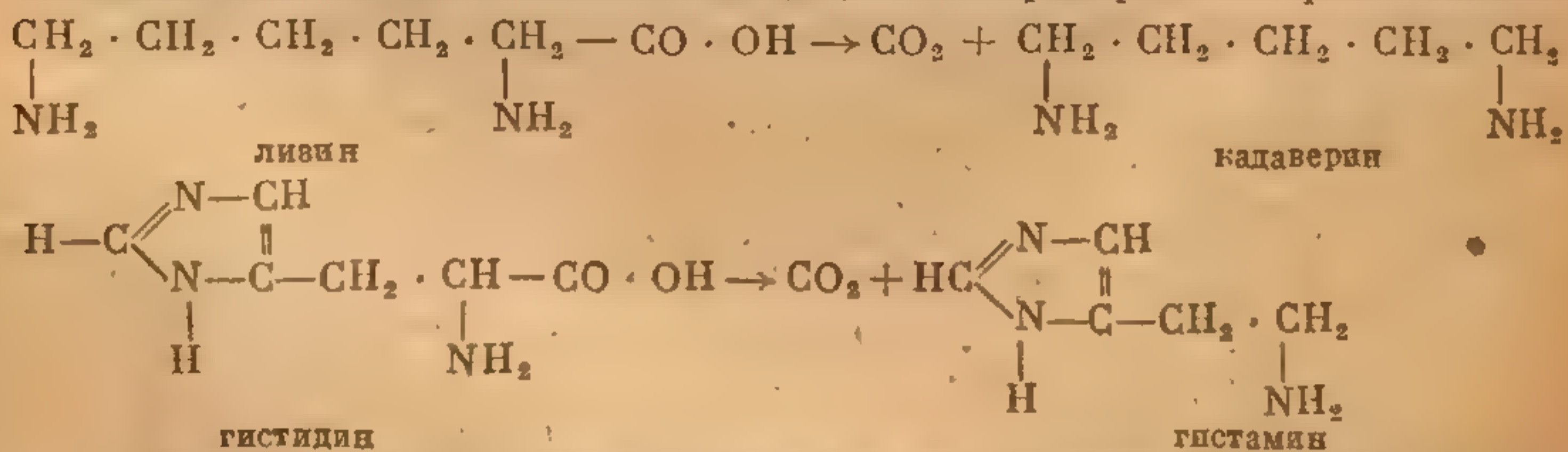
сухой фильтр и испаряют в фарфоровой или стеклянной чашечке при комнатной температуре.

Остаток, в котором могут быть алкалоиды, подвергают нижеописанной очистке для удаления следов белков и продуктов их распада (пептонов, птомаинов и т. д.), так как эти вещества, подобно алкалоидам, дают нерастворимые осадки с некоторыми реактивами, осаждающими алкалоиды, а иногда могут дать реакции окрашивания, получающиеся при наличии того или другого алкалоида; наконец, они могут имитировать физиологическое действие алкалоидов при опытах на животных. Все эти свойства обыкновенно приписываются продуктам распада белков—птомаинам (птомаины или птоматины—трупные алкалоиды)<sup>1</sup>.

### ПТОМАИНЫ<sup>2</sup>

Еще в 1866 г. Деспре и Б. Джон из трупов животных и человека выделили вещества основного характера. В 1869 г. Зоненштейн и Цюльцер нашли основание, напоминающее атропин, вслед за этим последовал целый ряд открытий птомаинов<sup>3</sup>. Стремления химиков были направлены к тому, чтобы найти отличия между продуктами распада белков и настоящими алкалоидами. Во всех этих работах птомаины не были получены в чистом виде, а в виде сиропообразных смесей с пептонами, а потому не мог быть определен их химический характер; дело ограничивалось описанием реакций окрашивания, а в некоторых случаях—и физиологического действия<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Простейшими продуктами этого рода являются, например, амины и диамины, образующиеся из моно- и диаминокислот вследствие выделения  $\text{CO}_2$  под влиянием фермента карбоксилазы, находящейся, например, в бактериях гниения.



<sup>2</sup> Птомаины (или птоматины) получили свое название от греческого слова птома—падалъ. *Selmi, Sulle ptomaine od alkaloidi cadaverici*, 1878. Эти вещества образуются в таких малых количествах, что вряд ли могут быть изолированы из тех количеств объекта, с какими имеет дело судебный химик.

<sup>3</sup> Так, *I. van Itallie* (Chem. Zbl., II, 226, 1925) нашел вещество, сходное с вератрином.

<sup>4</sup> Предложенные методы отделения алкалоидов от птомаинов не достигали цели (например, *Senkowski, Zschr. f. analyt. Chem.*, 37, 359, 1898; *Kippenberger, Zschr. f. analyt. Chem.*, 39, 630, 1900). Насколько смутны были представления в стремлениях отличить алкалоиды от птомаинов, показывает предложенная Бруарделем и Бүтми реакция восстановления птомаинами железосинеродистого калия  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; в действительности восстановление вызывается и некоторыми алкалоидами (например, морфином), разными продуктами разложения и другими органическими веществами.



Только исследования Бригера<sup>1</sup>, начавшего систематическое изучение продуктов гниения белков, поставили вопрос о трупных алкалоидах на более научную почву путем выделения их из большого количества материала и перевода в хорошо очищаемые и анализируемые соли (преимущественно хлороплатинаты и аураты). Работы Бригера, Ненского и других исследователей сделали ясным, что в случаях нахождения «птомаинов» при судебнохимических исследованиях трудно говорить об индивидуальном теле<sup>2</sup>, а правильнее, считаясь с фактами, говорить о нахождении белковых тел и продуктов их распада (пептонов и т. д.), не предрешая далее, являются ли они пептонами, аминами или птомаинами.

Долгое время «птомаинам» приписывались пищевые отравления, но нахождение в ядовитых объектах микробов, как страшного *Bac. botulinus*, так и менее опасных *Bac. proteus*, *Bact. coli* группы паратифа, заставило видеть причину отравлений в продуктах их жизнедеятельности—токсинах и производить при пищевых отравлениях бактериологические исследования.

Продукты распада белков затрудняют открытие алкалоидов в тех *малых количествах*, в каких они фигурируют в судебнохимической работе, при исследованиях частей трупа, особенно при наличии для большинства алкалоидов лишь *реакций окрашивания* от тех или иных реактивов. Только совпадение химических реакций с *физиологическими* опытами может дать *некоторую* уверенность в наличии того или иного алкалоида<sup>3</sup>.

В связи со сказанным чрезвычайно большое значение приобретает очистка найденного вещества, при которой может быть удалена значительная часть белковых тел и продуктов их распада.

### ОЧИСТКА ОСТАТКА ХЛОРОФОРМНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА

Остаток по испарении хлороформа обливают небольшим количеством воды (5—10 см<sup>3</sup>)<sup>4</sup> и *по каплям* прибавляют  $\frac{n}{10}$  раство-

<sup>1</sup> Brieger, Über Ptomaine, I—III, 1885—1886.

<sup>2</sup> Мы не можем изолировать его в чистом виде из тех количеств внутренностей, которые служат объектом исследования.

<sup>3</sup> Понятно, что большую роль играет нижеописанная очистка полученного остатка. Все-таки химику часто приходится говорить в своем заключении, например, следующим образом: «...Получено вещество основного характера, дающее реакции *такого-то алкалоида*. Решить же вопрос, есть ли найденное вещество действительно *такой-то алкалоид* или оно является продуктом распада белковых тел, не представляется возможным при малых количествах (следах) найденного вещества».

<sup>4</sup> Р. Д. Купцис (Труды II Всероссийского съезда судебномедицинских экспертов, 204, Москва, 1926) для отделения алкалоидов от птомаинов рекомендует оставлять остатки по извлечении из щелочного раствора на воздухе для окисления, разложения птомаинов, причем в течение нескольких дней происходит осмоление, обуславливающее их нерастворимость (неполную) в воде, подкисленной серной кислотой. Такой прием кажется мне очень полезным (в тех случаях, в которых не может быть разложения самого алкалоида), помимо происходящего, быть может, окисления белковых тел и продуктов их распада, этот прием вызывает превращение их в нерастворимое состояние (происходит свертывание) вследствие изменения коллоидного состояния.



ра<sup>1</sup> соляной кислоты до слабо кислой реакции, отнюдь не допуская ее избытка<sup>2</sup>; растирают остаток оплавленной стеклянной палочкой, раствор профильтровывают, промывая фильтр, и повторно извлекают хлороформом.

Водную жидкость подщелачивают аммиаком и снова повторно извлекают хлороформом. Хлороформенные вытяжки из щелочного раствора сливают вместе, промывают небольшим количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют.

Остаток опять растворяют в подкисленной воде и повторяют вышеописанные операции очищения.

Очистка переводением в кислый раствор производится до тех пор, пока остаток по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора будет *сполна* растворяться в подкисленной воде, не оставляя какой-либо мути — следов нерастворимого вещества.

Далее очищенный остаток растворяют в хлороформе, разливают в несколько маленьких фарфоровых чашечек, испаряют и с остатками производят дальнейшие реакции на алкалоиды<sup>3</sup>.

## РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ

Алкалоиды как основания дают *простые и комплексные соли* с кислотами. Многие из этих солей трудно растворимы в воде (*общие алкалоидные реакции*), но такие же трудно растворимые соединения с теми же реактивами дают белки и продукты их распада (пептоны и пр.) вследствие наличия во всех них *гетероциклов*, содержащих азот.

Следовательно, *реакции осаждения алкалоидов* (переведения их в нерастворимые соли) имеют значение только в случае отрицательного результата, т. е. могут доказывать только *отсутствие* алкалоидов.

При исследовании частей внутренностей, вследствие перехода если не белков, то продуктов их распада (например, пептонов) в хлороформенную вытяжку<sup>4</sup> из щелочного раствора, общие реактивы, осаждающие алкалоиды, большей частью дают осадки и в отсутствии алкалоидов. Это всегда приходится иметь в виду при исследовании. *Отсутствие осаждения* дает возможность сделать вывод об *отсутствии алкалоидов*. *Наличие осадков* заставляет идти далее в выяснении вопроса.

Из большого числа реактивов, осаждающих алкалоиды, мы рассмотрим лишь наиболее характерные.

<sup>1</sup> Раствор может быть и иной концентрации, но по разведению приближающейся к  $n/10$  раствору (чаще берется 1%)

<sup>2</sup> Избыток кислоты способствовал бы растворению белковых тел, образуя кислотные альбуминаты.

<sup>3</sup> Об очистке алкалоидов при помощи трихлоруксусной кислоты см. G. Florence, Bull. Soc. Chem. de France, 4, 41, 1097.

<sup>4</sup> Вытяжка насыщена водой.

Ча  
творя  
шого  
ченного  
и исп  
Затем  
прибав  
новсн  
щее в

1. Т  
применя  
гидролиз  
ее водны

2. П

3. Р

и 2 г нод

4. Ф

на). Раст

кислого

количест

до по

количест

вначале

5. Ф

кислого н

ряют в 50

6. Ра

Драгендо

кислоты (

из 27,2 г

шейся сел

7. Ра

Марме). 5

калия в 30

подистого

8. Ра

Майера).

5 г иодист

9. Пл

Из д

иода в п

в прису

таннино.

1 Для

ного остат

2 Реак

раствор по

3 Liebf

4 Друг

2 Aufl., 67



## ОБЩИЕ РЕАКТИВЫ, ОСАЖДАЮЩИЕ АЛКАЛОИДЫ

Часть остатка по испарении хлороформного извлечения<sup>1</sup> растворяют в нескольких каплях воды при помощи возможно небольшого количества капель  $n/10$  раствора соляной кислоты. Капли полученного раствора распределяют на три-четыре часовых стекла и испаряют. Остатки на каждом стекле растворяют в капле воды. Затем при помощи стеклянной палочки к каждой капле раствора прибавляют по капле реактива, наблюдая сначала в месте соприкосновения двух капель образования мути, осадка, а затем и последующее выделение осадка, подложив под стекло черную бумагу.

### Реактивы

1. *Таннин*. Раствор 1 : 10. Галловая кислота мешает осаждению, поэтому применяется *свежеприготовленный* раствор (в старых растворах, вследствие гидролиза, может из таннина образоваться галловая кислота). Для отделения ее водный раствор извлекают эфиром.

2. *Пикриновая кислота*. Насыщенный водный раствор (приблизительно 1%).

3. *Раствор иода в присутствии иодистого калия*. Растворяют 1 г иода и 2 г иодистого калия в 50 см<sup>3</sup> (реактив *Бушарда*)<sup>2</sup>.

4. *Фосфорномолибденовая кислота* ( $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ —реактив *Зонненштейна*). Раствор фосфорнокислого натрия ( $Na_2HPO_4$ ) осаждают раствором молибденокислого аммония в азотной кислоте. Осадок растворяют в возможно малом количестве раствора соды. Раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают до полного удаления аммиака. Остаток растворяют в десятикратном количестве воды и прибавляют азотной кислоты до тех пор, пока образующийся вначале осадок снова не растворится<sup>3</sup>.

5. *Фосфорновольфрамовая кислота* (реактив *Шейблера*). 10 г вольфрамовокислого натрия и 7 г двуметального фосфорнокислого натрия ( $Na_2HPO_4$ ) растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды и подкисляют азотной кислотой.

6. *Раствор иодистого висмута в присутствии иодистого калия* (реактив *Драгендорфа*). 8 г основного азотнокислого висмута растворяют в 20 г азотной кислоты (удельного веса 1,18) и раствор вливают в концентрированный раствор из 27,2 г иодистого калия. Через несколько дней отфильтровывают от выделившейся селитры и фильтрат разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>.

7. *Раствор иодистого кадмия в присутствии иодистого калия* (реактив *Марме*). 5 г иодистого кадмия растворяют в горячем растворе, 10 г иодистого калия в 30 см<sup>3</sup> воды и затем смешивают с равным объемом насыщенного раствора иодистого калия.

8. *Раствор иодистой ртути в присутствии иодистого калия* (реактив *Майера*). 1,35 г сулемы ( $HgCl_2$ ) растворяют в концентрированном растворе 5 г иодистого калия и разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>.

9. *Платинохлористоводородная кислота* ( $H_2PtCl_6$ ). Раствор 1 : 20<sup>4</sup>.

Из данного перечня реактивов можно ограничиться раствором иода в присутствии иодистого калия, раствором иодистого висмута в присутствии иодистого калия, фосфорномолибденовой кислотой, таннином.

<sup>1</sup> Для этих общих реакций нужно брать лишь небольшую часть полученного остатка.

<sup>2</sup> Реактив *Вагнера*: 1,27 г иода, 2 г иодистого калия в 100 см<sup>3</sup> воды ( $n/10$  раствор иода).

<sup>3</sup> *Liebigs Annalen*, 104, 45.

<sup>4</sup> Другие реактивы см. *J. Gadamer, Lehrbuch der chemisch. Toxikologie*, 2 Aufl., 673, 1924.



Одним из названных реактивов удовлетвориться нельзя, так как различные алкалоиды одним каким-либо реактивом осаждаются не одинаково. Необходимо иметь в виду, что осадки некоторых алкалоидов растворимы в избытке реактивов.

В общем по чувствительности на первом месте стоит фосфорномолибденовая кислота, затем идет раствор иодистого висмута в иодистом калии и, наконец, танин, который иногда, например, с морфином, дает лишь слабую муть<sup>1</sup>.

## РЕАКЦИИ ОКРАШИВАНИЯ

Часть остатка по испарении хлороформного извлечения из щелочного раствора (возможно малую) растворяют в нескольких каплях хлороформа, раствор разливают в несколько маленьких фарфоровых чашечек (можно пользоваться крышечками от фарфоровых тиглей или специальными фарфоровыми пластинками). Хлороформ испаряют и с остатками проделывают реакции окрашивания с нижеперечисленными реактивами.

При этом необходимо иметь в виду, что некоторые алкалоиды (например, кокаин) не дают характерных реакций окрашивания или дают их со специальными для данного алкалоида реактивами (например, стрихнин). Затем, несмотря на очистку, всегда переходит в хлороформ некоторое количество посторонних веществ (пептонов и пр.), дающих окрашивания большей частью буроватые<sup>2</sup>, что может иногда маскировать цветные<sup>3</sup> реакции или изменять их оттенки<sup>4</sup>.

### Реактивы

1. Концентрированная чистая серная кислота дает желтое, затем оранжевое и далее, при стоянии, фиолетово-красное окрашивание с вератрином.

2. Концентрированная серная кислота, содержащая азотную кислоту.

Реактив Эрмана. К 20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты прибавляют 10 капель раствора 30%<sup>5</sup> азотной кислоты в 100 см<sup>3</sup> воды.

Кроваво-красное окрашивание, переходящее в желтое, дает бруцин.

<sup>1</sup> Реакция с танином на алкалоиды: 1% и 10% раствор дают одинаковые равные осадки алкалоидов; принятие танина в качестве общего реактива на алкалоиды требует ограничения; применение слабого раствора (1%) выгоднее—см. *Chr. Mary Fear, Analyst.*, 54, 316; *Chem. Zbl.*, II, 1188, 1929.

<sup>2</sup> Об имитации цветных реакций на алкалоиды продуктами распада белковых тел см. стр. 228.

<sup>3</sup> Например, при желтых окрашиваниях, особенно при наличии малого количества исследуемого алкалоида.

<sup>4</sup> При положительном результате цветных реакций все же параллельно проделывают реакции с малыми количествами чистых алкалоидов.

<sup>5</sup> Азотная кислота удельного веса 1,185 содержит приблизительно 30% HNO<sub>3</sub>.

Желт  
окраши  
Темн  
Крас  
интенс  
котин<sup>3</sup>.  
3. К  
вую кис  
Реакт  
растертог  
серной ки  
Фпол  
Крас  
Желт  
трин.  
4. Ко  
кислоту.  
Реакт  
кислого а  
Красн  
Сине  
Желт  
5. Ко  
дегид.  
Реакт  
каплю фор  
Фиоле  
папавери  
Фиоле  
дает апом  
Зелено  
нин (эти  
М  
Для м  
общие ре  
рохимичес  
1 Смена  
485).  
2 Один  
находить в  
3 Один  
4 При з  
ния молибд  
тельно, то  
5 Напал  
6 Снача  
товсе.  
7 Перех  
8 Дает  
шивание.



Желтое, переходящее в оранжевое, затем в фиолетово-красное окрашивание<sup>1</sup>, дает вератрин.

Темнокрасное—папаверин<sup>2</sup>.

Красное окрашивание, становящееся затем при нагревании более интенсивным и приобретающее фиолетово-красный оттенок,—наркотин<sup>3</sup>.

3. Концентрированная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту.

Реактив Фреде представляет свежеприготовленный<sup>4</sup> насыщенный раствор растертого молибденовокислого натрия или аммония в концентрированной серной кислоте.

Фиолетовое окрашивание дает морфин<sup>5</sup>.

Красное, переходящее в желтое,—бруцин.

Желтое, переходящее постепенно в фиолетово-красное,—вератрин.

4. Концентрированная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту.

Реактив Манделина—свежеприготовленный раствор 0,01 г. ванадиевокислого аммония в 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты.

Красное окрашивание, переходящее в сине-фиолетовое,—морфин.

Сине фиолетовое окрашивание—стрихнин.

Желтое, переходящее в фиолетово-красное,—вератрин.

5. Концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид.

Реактив Маркиза. К 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты прибавляют каплю формалина (раствора формальдегида) и охлаждают.

Фиолетовое окрашивание—морфин, кодеин, героин<sup>6</sup>, наркотин<sup>7</sup>, папаверин<sup>8</sup>.

Фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в черно-зеленое, дает апоморфин.

Зеленое, синее и, наконец, сине-фиолетовое окрашивание—дионин (этилморфин).

## МИКРОХИМИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ АЛКАЛОИДОВ

Для микрохимического открытия часто служат вышеописанные общие реакции на алкалоиды, проводимые в особых условиях. Микрохимическое открытие представляет собой весьма ценное пособие

<sup>1</sup> Смена цветов быстрее, чем при одной серной кислоте (Gadamer, Lehrbuch, 485).

<sup>2</sup> Один из алкалоидов опия (составляет около 1%). В последнее время начал находить врачебное применение.

<sup>3</sup> Один из алкалоидов опия (составляет около 6%).

<sup>4</sup> При хранении раствор принимает синюю окраску вследствие восстановления молибденовой кислоты, что делает его негодным к употреблению. Следовательно, появление синей окраски (и зеленой) не характерно для алкалоидов.

<sup>5</sup> Папаверин и кодеин в чистом состоянии не дают фиолетового окрашивания.

<sup>6</sup> Сначала возникает красное окрашивание, быстро переходящее в фиолетовое.

<sup>7</sup> Переходит в зеленое, затем в желтое окрашивание.

<sup>8</sup> Дает сначала розовое, постепенно переходящее в фиолетово-красное окрашивание.



при открытии алкалоидов, но требует величайшей осторожности во избежание смешения алкалоидов по сходной внешней форме кристаллов их солей<sup>1</sup>. По отношению к каждому алкалоиду приходится решить вопрос, нет ли другого алкалоида, дающего при данных условиях *сходные* по внешней форме кристаллы или их сродки. Микрохимическое открытие алкалоидов составляет целое направление в судебной химии алкалоидов, еще только начинающее развиваться<sup>2,3</sup>.

### ФИЗНОЛОГИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ

В дальнейшем, при описании реакций на отдельные алкалоиды, будут изложены лишь наиболее простые физиологические опыты, не требующие оперативной подготовки. Более сложные опыты должны производиться уже опытными *фармакологами* во избежание возможных ошибок в заключениях; эти ошибки вполне возможны еще и потому, что обычно изолируются лишь малые количества веществ.

Химик может выступить в роли фармаколога-биолога лишь при наличии у него специальной хорошей теоретической и, главное, *практической подготовки*<sup>5,6</sup>.

И при фармакологических исследованиях, понятно, играют большую роль продукты распада белков (и в числе их птомаины), могущие иногда имитировать действие алкалоидов.

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для суждения о *наибольшем* количестве алкалоида, которое может содержаться в исследуемом объекте, извлечение производят из определенного количества объекта (это требование должно всегда выполняться и при качественном испытании) до полного извлечения.

<sup>1</sup> Оптическая микрохимия начинает только развиваться, о ее применении см. W. F. Whitmore и C. A. Wood, Mikrochemie, 27, 249 (1939).

Схема микроскопического определения некоторых токсикологически важных алкалоидов. W. F. Whitmore и Wood, Mikrochemie, 28, 1 (1939). Chem. Abstr., 34, 2785 (1940).

<sup>2</sup> Судебнохимическим отделением Государственного научно-исследовательского института судебной медицины СССР в Москве выпущен ряд работ по микрохимии алкалоидов: М. Д. Швайкова, Микрохимические реакции кокаина при судебнохимических исследованиях, «Судебная медицина и пограничные области», 1934, Фармация, № 5, 1938; Микрохимическое открытие эгонина переводением его в метиловый эфир, Фармация, № 1, 1939; Микрохимические реакции анабазина при судебнохимических исследованиях, Фармация, № 3, 1938; Микрохимическое открытие никотина, Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939 г. Открытие аконитина, «Аконит и аконитин в судебнохимическом отношении», Докторская диссертация (Институт судебной медицины Наркомздрава СССР, 1945).

<sup>3</sup> L. Rosenthaler, Микрохимия алкалоидов. Arch. der Pharm., 265, 319. Stephenson, Microchemical Reaction of alkaloids, 1923.

<sup>4</sup> Точнее—фармакологическое.

<sup>5</sup> Ценным пособием для работ в этой области является: Fuhner, Nachweis u. Bestimmung der Gifte auf pharmakologischen Wege, Handbuch der Biolog. Arbeitsmethoden, herausgeben E. Abderhalden, Lieferung, 67, Berlin, 1922.

<sup>6</sup> Сравнение фармакологического действия ряда веществ на лягушек и белых мышей. См. Fuhner, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., 166, 437.



Хлороформную вытяжку из щелочного раствора<sup>1</sup> испаряют во взвешенной стеклянной чашечке, высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянного веса и взвешивают. При наличии летучих алкалоидов их переводят в солянокислые соли, выпаривают раствор в вакууме и сушат в эксикаторе над едкой известью.

Вследствие приуроченности примесей основного характера (продуктов распада белков) и объемное определение алкалоидов (при изолировании из внутренностей) не может претендовать на значительную точность.

Для объемного определения (где это возможно) остаток от извлечения растворяют в определенном объеме  $n/100$  соляной или серной кислоты и избыток кислоты титруют  $n/100$  раствором едкого натра при индикаторе *подэозине* в эфирном растворе<sup>2</sup> или применяя *метилрот* в алкогольном растворе (при  $n/50$  NaOH).

**Воспроизведение<sup>3</sup>.** В склянку на 250 см<sup>3</sup> с притертой пробкой, из хорошего белого стекла<sup>4</sup> наливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают слой эфира<sup>5</sup> в 1—1½ см высотой, затем прибавляют 5 капель эфирного раствора подэозина и взбалтывают. Если по отделении эфира водный слой окрасится в розовый цвет, то это указывает на щелочную реакцию жидкости (на извлечение щелочи из стекла). В этом случае прибавляют по 0,01 см<sup>3</sup>  $n/100$  раствора кислоты, взбалтывая до исчезновения окраски водной жидкости. Когда после стояния и продолжительного взбалтывания розового окрашивания снова не появляется—склянка готова для применения при титровании<sup>6</sup>. Для проверки прибавляют 0,1 см<sup>3</sup>  $n/100$  раствора едкого натра, и появившееся розовое окрашивание уничтожают прибавлением 0,1 см<sup>3</sup>  $n/100$  раствора кислоты. Не удаляя содержимого склянки, прибавляют раствор алкалоида в определенном количестве, например, в 10 см<sup>3</sup>  $n/100$  раствора кислоты, и титруют, взбалтывая,  $n/100$  раствором едкого натра до розового окрашивания водной жидкости.

Для высчитывания количества алкалоида служит уравнение:



Метод титрования неприменим (вследствие гидролиза) к алкалоидам со слабыми основными свойствами<sup>7</sup>, но пригоден при наличии всех нижеописанных алкалоидов.

Возможно *нефелометрическое* определение алкалоидов путем прибавления к раствору остатка алкалоида определенного количества общих реактивов, осаждающих алкалоиды (пикриновой кислоты, фосфоровольфрамовой, силиквольфрамовой и др.). К тому

<sup>1</sup> Понятно, после вышеописанной очистки.

<sup>2</sup> 1 часть на 500 частей эфира.

<sup>3</sup> *Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2. Aufl., 493, 1924.*

<sup>4</sup> Можно пользоваться колбой с притертой пробкой.

<sup>5</sup> Эфир может иметь кислую реакцию и при стоянии окисляется; поэтому его хорошо промывают водой, сушат хлористым кальцием, затем—металлическим натрием и перегоняют.

<sup>6</sup> В противном случае (при появлении снова розового окрашивания) склянка не годится.

<sup>7</sup> К таким алкалоидам относится кофеин (стр. 226).



же объему стандартных растворов навесок алкалоида прибавляются одновременно те же количества реактивов и производится сравнение получающейся мутн. Растворы определяемых алкалоидов должны быть свободны от посторонних веществ, поэтому нефелометрическое определение не всегда применимо<sup>1</sup>.

## ОТКРЫТИЕ ОТДЕЛЬНЫХ АЛКАЛОИДОВ

В тех случаях, когда общие реакции осаждения алкалоидов (стр. 231) дают положительные результаты (что может обуславливаться наличием алкалоидов или белков и продуктов их распада) для первой ориентировки проводят реакции окрашивания (стр. 232). В случае, когда последние дают какие-либо указания, ими руководствуются в дальнейшем.

Вследствие отсутствия характерных общих реакций для некоторых алкалоидов, а главное, вследствие возможности затемнения реакций окрашивания посторонними веществами (стр. 232), переходят к испытаниям на отдельные алкалоиды.

Ниже мы рассмотрим только алкалоиды, дающие характерные реакции, на основании которых можно сделать наиболее определенные заключения<sup>2</sup>.

Разделение на группы токсикологически наиболее важных<sup>3</sup> алкалоидов по реакциям с концентрированной серной кислотой и добавками к ней

### I группа. Концентрированная серная кислота

1. Вератрин—желтое окрашивание, переходящее в оранжевое, красное и вишневокрасное (приблизительно через полчаса) (стр. 237).
2. Наркотин—зеленовато-желтое<sup>4</sup>, переходящее в желто-красное, затем через несколько дней в вишневокрасное (стр. 239).

### II группа. Концентрированная серная кислота с добавлением формальдегида (реакция Марки)

Алкалоиды группы морфина, дающие фиолетовое окрашивание.

1. Морфин (стр. 239).
2. Кодеин (стр. 241).
3. Героин (стр. 242).

<sup>1</sup> Как пример нефелометрического определения см. Трифонова, Заводская лаборатория, 8, 731 (1939). Определение никотина при помощи силиковоольфрамовой кислоты.

<sup>2</sup> Об остальных алкалоидах см. Gadamer, Lehrbuch der Chem. Toxikologie, 2. Aufl., 475—623, 1924.

<sup>3</sup> Для настоящего времени (1945).

<sup>4</sup> При загрязнении остатка продуктами распада белков всегда буроватое окрашивание.



### III группа. Концентрированная серная кислота в присутствии бихромата калия

Стрихнин—синие струйки, переходящие в фиолетовые, красные и исчезающие (стр. 244).

### IV группа. Концентрированная серная кислота в присутствии азотной (реактив Эрдмана)

Бруцин—красноватокрасное, переходящее в желтое, окрашивание (стр. 247).

### V группа. Алкалоиды, не дающие окрашивания с серной кислотой и при добавках к ней

1. Атропин (стр. 248).
2. Кокаин (стр. 250).
3. Аконитин (стр. 253).
4. Никотин (стр. 255).
5. Анабазин (стр. 256).
6. Хинин (стр. 257).
7. Синтетические вещества с основным характером (стр. 258).

Из перечисленных алкалоидов по постановлению Наркомздрава РСФСР нужно обязательно производить исследования и результаты исследования приводить в заключении акта исследования: на вератрин, морфин, стрихнин, бруцин, атропин, кокаин. На остальные алкалоиды и синтетические вещества с основным характером исследования производятся при соответствующих указаниях из обстоятельства дела и пр.

## I ГРУППА

### АЛКАЛОИДЫ СЕМЯН САБАДИЛЛЫ

(*Sabadilla officinarum*)

#### ВЕРАТРИН

Смесь алкалоидов, получаемая из семян сабадиллы, носит фармацевтическое название *вератрина*.

#### Реакции

1. Концентрированная серная кислота окрашивает вератрин сначала в *желтый* цвет, переходящий в *оранжевый*, *красный* и приблизительно через полчаса—в *вишневокрасный*.

2. Реактивы Эрдмана и Фреде дают окрашивания, как серная кислота.

3. При нагревании на водяной бане вератрина с концентрированной соляной кислотой происходит *вишневокрасное* окрашивание (очень характерное и постоянное).



4. Остаток вератрина по выпаривании с дымящей азотной кислотой при осторожном смачивании 1% спиртовым раствором едкого кали дает фиолетовое и оранжево-красное окрашивание (реакция Витали; ср. атропин и стрихнин).

### Физиологическое испытание

Остаток, испытываемый на вератрин, растворяют при помощи уксусной кислоты; раствор осторожно испаряют, остаток растворяют в нескольких каплях воды; раствором при помощи пипетки смачивают спинку лягушки (спуская каплю за каплей) и наблюдают расстрой-

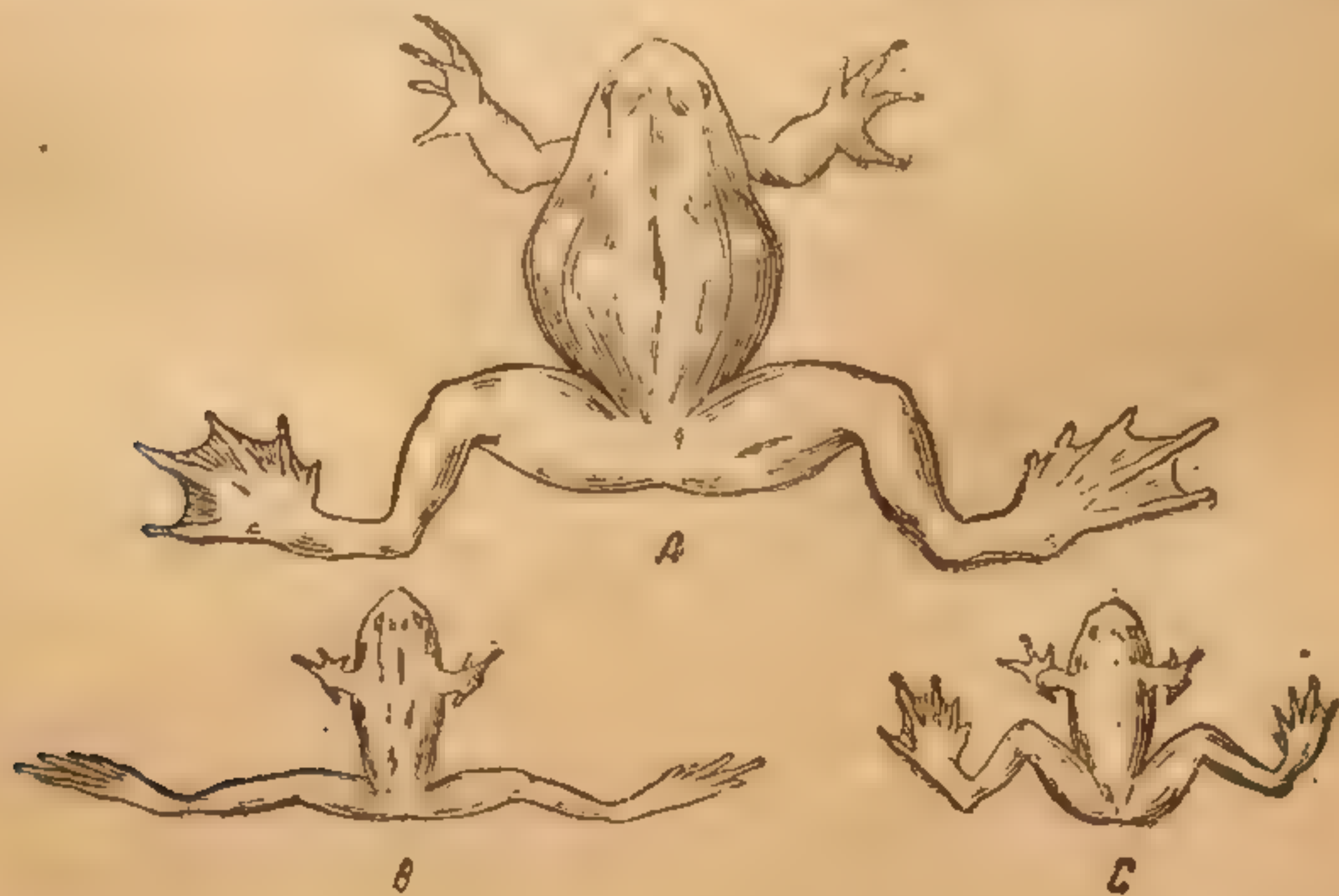


Рис. 20. Лягушки, отравленные вератрином (по Фюннеру).

ство в движениях лягушки (рис. 20), сравнивая ее поведение с поведением контрольной лягушки<sup>1</sup>.

Так как действие вератрина сходно с действием других ядовитых веществ, желательное физиологическое испытание специалистом-фармакологом<sup>2</sup>.

Наличие физиологического действия дает возможность отличить вератрин от продуктов распада белков (птомаинов), дающих иногда химические реакции вератрина<sup>3</sup>.

Отравления вератрином наблюдались редко<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> F ü n e r.

<sup>2</sup> О количественном определении вератрина фармакологическим путем см. С. Helmut, Hummelschein, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., 172, 227, 1934.

<sup>3</sup> См., например, Stuber, Zschr. f. die Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmitteln, 6, 1137, Z. van Italie u. A. I. Steenhauer, Chem. Zbl., II, 226, 1925.

<sup>4</sup> Например, за двадцать лет (с 1901 по 1921 г.) в Москве поступило на исследование лишь одно дело об отравлении вератрином (психически больной выпил жидкую мазь, содержащую вератрин).

См. С. Ipsen, Wiener. Klin. Wschr., 40, 10.

1. Ко  
зеленова  
красное,

2. Реа  
зеленое о  
(натрия)  
нагревани

3. Реа  
ходящее  
Мы ви

тина, но  
точно до

Для н  
при помо  
остаток п  
при помо  
едкого на  
вытяжку  
едким нат  
и с получ

1. Реа  
окрашива

2. Реа  
в бледно

Такое  
3. Ней

1 Явля  
более слабы

2 Отдел

натром фено  
3 На 1

лина.  
Е. Маг

Dograt, Diss

4 Такое  
5 Остат  
и прибавля  
6 Раство



## НАРКОТИН

### Реакции наркотина<sup>1</sup>

1. Концентрированная серная кислота растворяет наркотин с зеленовато-желтым окрашиванием, скоро переходящим в желто-красное, а затем, через несколько дней, — в вишневокрасное.

2. Реактив Фреде хотя и дает вначале не характерное синевато-зеленое окрашивание, но при избытке молибденовокислого аммония (натрия) окрашивание переходит, особенно после умеренного нагревания, в вишневокрасное.

3. Реактив Маркиза дает фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в зеленое и желтое.

Мы видим, что первая реакция наиболее характерна для наркотина, но и она при наличии посторонних веществ не является достаточно доказательной.

Для нахождения наркотина имеет значение отделение морфина при помощи растворения его в избытке едкого натра<sup>2</sup>. Для этого остаток по испарении извлечения из щелочного раствора растворяют при помощи подкисленной воды, раствор подщелачивают избытком едкого натра и повторно извлекают хлороформ. Хлороформную вытяжку промывают малым количеством воды, подщелоченной едким натром, фильтруют через сухой фильтр, фильтрат испаряют и с полученным остатком проводят реакции на наркотин.

## II ГРУППА

### АЛКАЛОИДЫ ОПИЯ

#### МОРФИН

#### Реакции

1. Реактив Маркиза<sup>3</sup> дает с морфином характерное фиолетовое окрашивание<sup>4</sup>.

2. Реактив Фреде<sup>5</sup> дает фиолетовое окрашивание, переходящее в бледнорозовое.

Такое же окрашивание дает и реактив Манделина<sup>6</sup>.

3. Нейтральный раствор морфина принимает от разведенного

<sup>1</sup> Являясь одним из многочисленных алкалоидов опия, наркотин обладает более слабым действием, чем морфин, и имеет сам по себе в настоящее время небольшое значение.

<sup>2</sup> Отделение основано на фенольном характере морфина, дающего с едким натром фенолят, нерастворимый в хлороформе.

<sup>3</sup> На 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты берется одна капля формалина.

<sup>4</sup> E. Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischem Organismus, Dorpat, Dissert, 1896. Pharm. Zschr. Russland, 549, 1896.

<sup>5</sup> Такое же окрашивание дают кодеин и другие производные морфина.

<sup>6</sup> Остаток морфина растворяют в капле концентрированной серной кислоты и прибавляют крупинку молибденовокислого натрия или аммония (стр. 233).

<sup>6</sup> Раствор ванадиевокислого натрия в концентрированной серной кислоте.



свежеприготовленного<sup>1</sup> раствора хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ) синее окрашивание (реакции фенольного гидроксила<sup>2</sup>).

Морфин не извлекается из растворов, подщелоченных едкими щелочами— $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ .

Физиологическое (фармакологическое) испытание на морфин выходит из круга работы химика и должно производиться специалистом-фармакологом<sup>4</sup>.

### Количественное определение

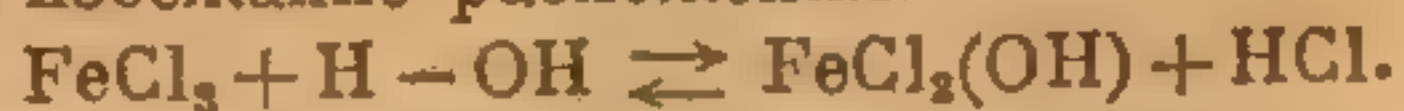
Для количественного колориметрического определения малых количеств морфина может служить реакция образования азокраски<sup>5</sup>.

*Воспроизведение.* Реактивы: 1) раствор 1 г сульфаниловой кислоты в 50 см<sup>3</sup> 7% соляной кислоты; 2) 1% водный раствор азотнокислого натрия ( $\text{NaNO}_2$ ); 3) концентрированный раствор едкого кали ( $\text{KOH}$ ); 4) бумажка, смоченная раствором иодистого калия и крахмальным клейстером<sup>6</sup>; 5) насыщенный водный раствор мочевины (50%); 6) раствор морфина; для приготовления последнего в 100 см<sup>3</sup> воды растворяют 65,7 мг солянокислого морфина ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), что соответствует 0,5 мг в 1 см<sup>3</sup>.

Берут ряд цилиндров (по 10 см<sup>3</sup>), наливают по 1 см<sup>3</sup> раствора сульфаниловой кислоты (1), охлаждают льдом, прибавляют по 5 капель раствора азотнокислого натрия (3), удаляют избыток азотистой кислоты добавлением раствора мочевины (по 1 см<sup>3</sup>) (5). Испытывают иодокрахмальной бумажкой (4), удалена ли азотистая кислота.

В цилиндры приливают при помощи капиллярной пипетки определенные объемы раствора морфина (например, от 0,1 см<sup>3</sup> до 5 см<sup>3</sup>), а в один из них—определенный объем раствора остатка по извлечении<sup>7</sup>. Через 3 минуты прибавляют по 10 капель едкого кали (3) (при этом появляется красное окрашивание<sup>8</sup>) и добавляют дистиллированной воды до 10 см<sup>3</sup>. Переливают жидкость в сухие пробирки (белого стекла), помещают на 5 минут в водяную баню, нагретую до 50°, сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской полученных стандартных растворов.

<sup>1</sup> Раствор хлорного железа должен готовиться из сухого, не расплывшегося препарата во избежание разложения.



Наличие кислоты препятствует реакции на фенолы.

<sup>2</sup> Кодеин и другие производные морфина, у которых водород фенольного гидроксила замещен, не дают реакции с хлорным железом.

<sup>3</sup> Морфин образует феноляты.

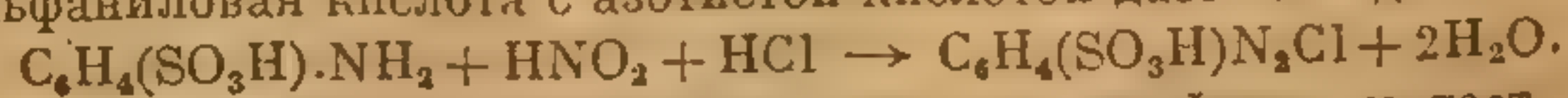
<sup>4</sup> *Otto Hermann*, Biochem. Zschr., 39, 216, 1912; *H. Fühner*, Nachweis u. Bestimmung der Gifte auf pharm. Wege, 495, 587, 598, 1922.

<sup>5</sup> *Lautenschlager*, Arch. der Pharm., 257, 13, 1919, Chem. Zbl., II, 618, 1919. Ср. количественное колориметрическое определение морфина в моче. *W. Autenrieth*, Die Auffindung der Gifte, 5 Aufl., 524, 1923 (применение колориметра). Количественное определение морфина при помощи фосфорно-вольфрамовой кислоты см. *P. Fleischmann*, Bioch. Zschr., 208, 368.

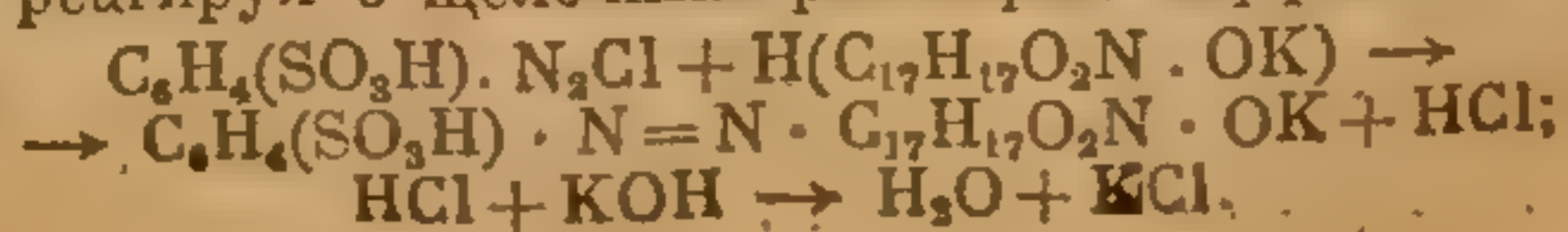
<sup>6</sup> Бумажка не должна синеть при смачивании водой и подкисленной разведенной соляной кислотой, что может быть при наличии в КJ соли иодноватой кислоты ( $\text{KJO}_3$ ).

<sup>7</sup> Раствор готовят в 5—10 см<sup>3</sup> воды при помощи разведенной соляной кислоты.

<sup>8</sup> Сульфаниловая кислота с азотистой кислотой дает соль диазония:



Последняя, реагируя с щелочным раствором морфина, и дает азокраску:



Среди  
шее число  
преступны  
Наблю  
медикамен  
иметь дел  
Из сол  
фин и (ре  
Америка).  
По опы  
морфина з  
довании<sup>4</sup>.  
Клетта  
вается мо  
сами<sup>6</sup>. В  
долго<sup>7</sup>.

Неодно  
ва, дающи  
вой стадии

Кодеин  
шен метиль  
В меди  
солянокисль

<sup>1</sup> Труды  
1926.

<sup>2</sup> Терез  
диссертация  
влений мор

<sup>3</sup> Е. М  
Dorpat, Diss

<sup>4</sup> Bakun  
в недостатк

<sup>5</sup> Cloetta  
<sup>6</sup> Реакц

центрирован  
тает зеленое

14, 521).

<sup>7</sup> См. G  
открыть мо

<sup>8</sup> Ekblad, 5  
при разлож

в учебника  
него, напри

+  $\text{HJO}_3 \rightarrow 3\text{H}$

синего окра  
<sup>9</sup> Розен

что нет полн

16 Судебная



## Токсикологическое значение

Среди других ядов морфина, по некоторым данным, дает наибольшее число случаев самоотравлений<sup>1,2</sup>. Часто наблюдались случаи преступных отравлений и хронических отравлений (морфинизм).

Наблюдались также и случаи смешения морфина с другими медикаментами. В связи с этим судебному химику часто приходится иметь дело с открытием морфина.

Из солей морфина обыкновенно фигурируют солянокислый морфин и (редко) уксуснокислый и сернокислый морфин (Северная Америка).

По опытам Маркиза<sup>3</sup> и других авторов при в п р ы с к и в а н и и морфина значительная часть его не может быть найдена при исследовании<sup>4</sup>.

Клетта<sup>5</sup> считает, что наибольшее количество морфина удерживается мозгом, другая часть разрушается окислительными процессами<sup>6</sup>. В трупе морфин, по данным многих авторов, сохраняется долго<sup>7</sup>.

Неоднократно описывались извлеченные из частей трупа вещества, дающие реакции морфина. Обыкновенно они образуются в первой стадии гниения<sup>8</sup>; легко разлагаясь, они удалялись при очистке<sup>9</sup>.

## ПРОИЗВОДНЫЕ МОРФИНА

### КОДЕИН (МЕТИЛМОРФИН)

Кодеин является морфином, в котором водород фенольного гидроксила замещен метильной группой.

В медицине применяются свободное основание, фосфорнокислый, реже — солянокислый кодеин.

<sup>1</sup> Труды II Всероссийского съезда судебномедицинских экспертов, 227, 1926.

<sup>2</sup> Тереховко (К вопросу о самоубийствах в С. Петербурге с 1881 по 1900 г., диссертация) указывает, что в 80—90-х годах в Петербурге по числу самоотравлений морфин занимал пятое место.

<sup>3</sup> E. Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus, Dorpat, Dissert., 1895; Pharm. Zschr. Russland, 549, 1896.

<sup>4</sup> Bakunin u. Pelitti (Gazetta chim. Ital., 34, 1, 1904) видят причину этого в недостатках методов количественного определения морфина.

<sup>5</sup> Cloetta, Arch. f. expert. Pathol. u. Pharm., 50, 453, 1903.

<sup>6</sup> Реакция на продукт окисления морфина в оксидиморфин: раствор в концентрированной серной кислоте по добавлении уксусного ангидрида приобретает зеленое окрашивание (A. Leuller et D. Drevon, Bull. Soc. Chim. biolog., 14, 521).

<sup>7</sup> См. Gadamer, Lehrbuch, 544. Aeide Gruternik u. W. van Rijn, могли открыть морфин в трупе спустя два с половиной года после смерти (Pharm. weekblad, 52, 423, 1915).

<sup>8</sup> Образование этих веществ и вообще легко окисляющихся продуктов при разложении в трупе заставляет исключить обыкновенно описываемые в учебниках реакции на морфин, основанные на легкой окисляемости последнего:  $HJO_3 \rightarrow HJ + 3O$ ;  $5HJ +$  него, например, выделение йода из подноватой кислоты:  $HJO_3 \rightarrow 3H_2O + 6J$ , и особенно реакцию с  $K_3Fe(CN)_6 + FeCl_3$  (образование синего окрашивания, — эту реакцию может дать даже пыль воздуха).

<sup>9</sup> Розенблюм и Мильс (Journ. of Biol. Chem., 16, 327, 1914) указывают, что нет полного совпадения реакций морфина и сходных продуктов распада белков.



## Реакции

1. Реактив Маркиза (формальдегид+серная кислота) дает фиолетовое окрашивание (такое же, как морфин).
2. Реактив Фреде (молибденовая и серная кислота) дает лишь желто-зеленое окрашивание (отличие от морфина).
3. Кодеин не дает реакции морфина с хлорным железом (отсутствие свободного фенольного гидроксила).
4. Кодеин в отличие от морфина извлекается хлороформом из раствора, подщелоченного едким натром.

## Токсикологическое значение

Кодеин значительно менее ядовит, чем морфин, но все-таки случаи отравления им возможны. Случаев смертельных отравлений нами не наблюдалось.

Отмечено изолирование из частей трупа веществ, дающих некоторые реакции кодеина (полного совпадения реакций не отмечалось).

Из других производных морфина во врачебном обиходе встречаются:

*Дионин*—этилморфин (в виде хлористоводородной соли).

Дионин по реакциям сходен с кодеином. Для отличия может служить реакция, при которой реактив Маркиза ( $H_2SO_4 + CH_2O$ ) сначала окрашивает раствор дионина в зеленый цвет, затем в синий, наконец, в сине-фиолетовый<sup>1</sup>.

*Перонин* (хлористоводородная соль бензил-морфина) окрашивается реактивом Маркиза в карминово-красный цвет, постепенно принимающий фиолетовый оттенок.

Реактив Фреде дает красно-фиолетовое окрашивание.

Оба эти производные морфина, вследствие малой распространенности, до сих пор не фигурировали в качестве яда и обладают меньшим токсическим действием, чем морфин.

Наоборот, токсичнее морфина его диацетильное производное—героин, дававший неоднократно случаи смертельных отравлений.

## ГЕРОИН

Свободное основание представляет кристаллический порошок, почти нерастворимый в воде. Соли его в воде растворяются.

При извлечении часть героина, омыляясь, переходит в морфин и дает реакции последнего.

Далее и нерасщепленный героин дает все реакции морфина, при которых, вследствие применения концентрированной серной кислоты, происходит отщепление ацетильных групп (реактивы Фреде, Маркиза).

Для отличия от морфина может служить реакция, в которой участвует свободный фенольный гидроксил морфина (реакция с хлорным железом)<sup>2</sup>.

Отличием от кодеина может быть отношение к реактиву Фреде<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Gadamer, Lehrbuch, 536.

<sup>2</sup> Понятно, при исследовании самого героина, когда последний не омылился.

<sup>3</sup> Как выше сказано, героин реагирует, как морфин.

П  
после  
уксус  
концен  
ной б

Ап  
У нас  
возмо  
Вс  
ное  
и явля

1. С  
в воде  
(по ка  
ки):  
с эфи  
причем  
2. Т  
вание.  
Ап  
может  
3. Т  
шиван  
4. Т  
перехо

Пр  
в данн  
От

<sup>1</sup> О  
<sup>2</sup> М



При исследовании героина в чистом виде, в качестве препарата, после реакций, общих с морфином, можно проделать реакцию на уксусную кислоту: героин растворяют в спирте и прибавляют концентрированную серную кислоту, жидкость нагревают на водяной бане—ощущается запах уксусноэтилового эфира.

### АПОМОРФИН

Апоморфин представляет собой продукт отнятия воды от морфина. У нас случаев отравления апоморфином не наблюдалось, но они возможны.

Вследствие разложения (окисления) апоморфина хлороформное извлечение окрашивается в зеленовато-черный цвет, что и является побудительным мотивом для исследования на апоморфин.

### Реакции

1. Остаток по испарении хлороформного извлечения растворяют в воде, слабо подщелачивают углекислым натрием и *осторожно* (по каплям) прибавляют спиртового раствора иода (иодный настойки): появляется *зеленое* окрашивание. Жидкость взбалтывают с эфиром: последний окрашивается в *пурпурово-красный* цвет, причем водный слой сохраняет зеленую окраску.

2. Реактив Фреде дает с апоморфином грязнозеленое окрашивание.

Апоморфин, подвергнутый предварительно действию воздуха, может принять слабо фиолетовую окраску.

3. Реактив Маркиза дает быстро проходящее фиолетовое окрашивание, переходящее в черно-зеленое.

4. Хлорное железо дает сначала розово-красное окрашивание, переходящее в *фиолетовое*, затем в черное.

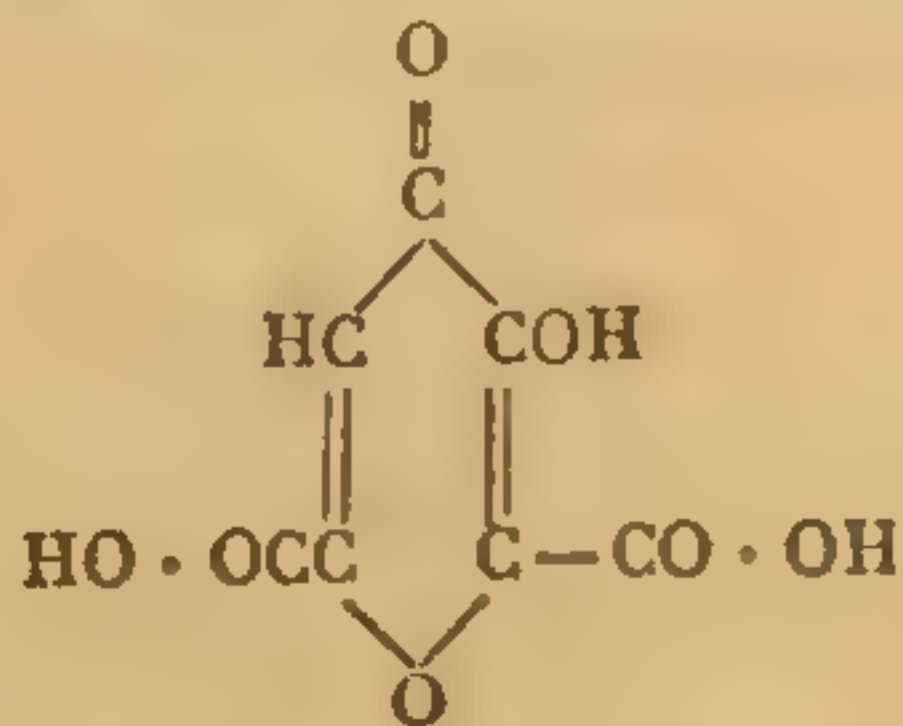
### ОТКРЫТИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ОПИЕМ

При открытии морфина может возникнуть вопрос, не было ли в данном случае препарата опия<sup>1</sup>.

Открытие опия сводится к открытию *меконовой* кислоты<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Опиум содержит в среднем 10% морфина, часто—менее.

<sup>2</sup> Меконовая кислота является производным *пирона*:





При этом надо иметь в виду, что меконовая кислота в организме довольно быстро разлагается<sup>1</sup>. Далее объектом открытия является алкалоид *наркотин*<sup>2</sup>, сопровождающий морфин в опи<sup>3,4</sup>.

### Реакции меконовой кислоты<sup>5</sup>

Для специального<sup>6</sup> исследования на меконовую кислоту исследуемый материал настаивают с алкоголем, подкисленным соляной кислотой. Вытяжку фильтруют и выпаривают.

Остаток обрабатывают водой, фильтруют и фильтрат повторно взбалтывают в делительной воронке с бензолом (для удаления посторонних веществ) и водную жидкость кипятят с избытком жженой магнезии (окиси магния— $MgO$ ). Раствор фильтруют горячим, слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и прибавляют раствора *хлорного железа*: появляется *буроватокрасное* или *крово-вокрасное* окрашивание.

Окрашивание не исчезает при нагревании (отличие от уксуснокислого железа) и от золото-хлористоводородной кислоты ( $HAuCl_4$ )—отличие от роданового железа [ $Fe(CNS)_3$ ].

Аутенрит указывает, что меконовую кислоту можно открыть при наличии 0,05 г опи<sup>4</sup>.

Такое открытие возможно не столько в частях трупа, сколько в рвотных извержениях, остатках пищи и в различных препаратах, в которые может входить опи<sup>4</sup>.

## III ГРУППА

### СТРИХНИН<sup>7</sup>

#### Реакции

1. Часть остатка по испарении извлечения из щелочного раствора растворяют в фарфоровой чашечке (крышечке от фарфорового тигля или на специальной фарфоровой пластинке) в капле концентрированной<sup>8</sup> серной кислоты, растирают стеклянной палочкой и прибавляют *окислителя* (очень немного—кристаллик двуххромовокислого калия

<sup>1</sup> В связи с этим открытие меконовой кислоты не всегда возможно, особенно при поступлении в организм сравнительно небольших количеств опи<sup>4</sup>.

<sup>2</sup> О наркотине см. стр. 239.

<sup>3</sup> О составе опи<sup>4</sup> см., например, *J. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 522.*

<sup>4</sup> Наркотина в опи<sup>4</sup> содержится от 4 до 10%, обыкновенно около 6%.

<sup>5</sup> В трупе меконовая кислота сохраняется без разложения лишь очень короткое время.

<sup>6</sup> Для исследования на меконовую кислоту может быть применен остаток по испарении хлороформной вытяжки из кислого раствора.

<sup>7</sup> Стрихнин извлекается хлороформом и из кислого раствора, что надо иметь в виду при его открытии. При малых количествах стрихнина он вполне может перейти в кислый раствор (стр. 200).

Ср. *Ф. Н. Валяшко и В. Развадовский, Фармацевтический журнал, стр. 532, 1928.*

<sup>8</sup> Во избежание обугливания примесей концентрированной серной кислотой удобно брать смесь из 5 частей концентрированной серной кислоты и 1 части воды.



$K_2Cr_2O_7$ ). Двигая кристалл палочкой или двигая чашечку, действуют на кристалл раствором акалонда в серной кислоте: появляется окрашивание в виде характерных струек *синего* цвета, переходящего более или менее быстро в *фиолетовый*, *красный* и затем исчезающий<sup>1</sup>.

2. Такое же окрашивание, но более постоянное, дает и *серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту*<sup>2</sup> (см. реактив Манделлина, реакции окрашивания).

Необходимо иметь в виду, что *подобные же* реакции окрашивания вследствие окисления может дать *антифебрин* (стр. 246); реакция перевода в анилин может служить для отличия антифебрина от стрихнина.

Реактивы Эрмана, Фреде и Маркиза не дают характерных окрашиваний со стрихнином<sup>3</sup>.

При прибавлении к водному раствору соли стрихнина двуххромовокислого калия получается *желтый* осадок хромовокислого стрихнина, с которым можно производить вышеописанную реакцию окисления.

### Физиологический опыт

Часть остатка растворяют при помощи разведенной (1%) соляной кислоты и раствор испаряют на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> воды. Двух по возможности одинаковых *лягушек* помещают в слегка прикрытые бумагой стаканы. Затем, набрав испытуемый раствор в пипетку, *осторожно* капают на спинку одной лягушки. Следующую каплю выпускают, когда первая всосется. Таким же образом поступают и далее, пока весь раствор не будет поглощен кожей лягушки<sup>4</sup>.

Через 1/2—3 часа наблюдается повышение рефлексов, отмечаемое при прикосновении к лягушке чем-либо. Затем начинаются тетанические судороги, сначала при прикосновении к лапкам, затем при всяком сотрясении стакана, ударе по нему и т. д. Затем лягушка вытягивается и при вышеописанных раздражениях производит харак-



Рис. 21. Лягушка, отравленная стрихнином.

<sup>1</sup> Чувствительность реакции—0,001 мг.

<sup>2</sup> Раствор 0,005 г ванадиевокислого аммония в 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты.

<sup>3</sup> Микрохимическое открытие стрихнина (в чистом препарате)—см. Фармакология и фармация, 1937.

При действии раствора  $HgCl_2$  и капли соляной кислоты образуются игольчатые кристаллы (И. Кутателадзе).

<sup>4</sup> Кожа лягушки ведет себя так, как слизистая оболочка других животных. Обыкновенно применяется вырыскивание стрихнина в лимфатический мешок при помощи шприца Пираца, но есть указания (Alf. Schmidt, Zschr. med. Beamte, 24, 15, 1902), что само поранение лягушки при впрыскивании может вызвать судороги. Далее Шмидт считает, что птомаины не всасываются кожей лягушки. Чувствительность приема такова, что 0,2 мг вызывают признаки отравления лягушки через 1—3 часа. Мы в течение ряда лет с успехом пользовались описанным приемом.



терные движения, похожие на гимнастические упражнения человека. Далее лягушка в характерном положении—состоянии столбняка—погибает.

Вторая лягушка служит для сравнения, что особенно необходимо при первых проявлениях отравления и малых количествах стрихнина<sup>1</sup>.

### Количественное определение

Количественное определение незначительных количеств стрихнина может быть произведено нефелометрическим путем: сравнивают муть от фосфорномолибденовой кислоты с мутью стандартных растворов, полученных разбавлением раствора азотнокислого стрихнина (приготовленного из определенной навески *Strichnini nitrici*); испытуемые и стандартные растворы берутся в равных объемах (колориметрические пробирки), реактивы к пробе и стандартным растворам добавляются одновременно<sup>2</sup>.

### Токсикологическое значение

Среди всех ядов в настоящее время стрихнин, по некоторым данным, по частоте вызываемых отравлений занимает четвертое



Рис. 22. Семя чилибухи.

место<sup>3</sup>. Распространение сведений о стрихнине как о яде для уничтожения волков повело к применению его как орудия самоубийства и убийства<sup>4</sup>. Наиболее часто фигурирует азотнокислый стрихнин, имеющий вид характерных призматических кристаллов<sup>5</sup>. Реже встречается сернокислый стрихнин (в виде белого кристаллического порошка). Стрихнин долго сохраняется при гниении трупа<sup>6</sup>.

Знахари Казахстана до сих пор применяют для «помощи» роже-ницам семена чилибухи (*Semen strychni*) под названием «офином».

<sup>1</sup> Физиологическое (фармакологическое) исследование на лягушках см. *Füh-ler, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologischen Wege*, 492, Berlin, 1922. Для малых количеств стрихнина более чувствительны белые мыши. Наименьшая открываемая доза— $1\gamma = 0,001$  мг на животное.

<sup>2</sup> Определение минимальных количеств стрихнина биологическим путем. А. М. Гамбург, Судебная медицина и пограничные области, I, 68 (1934).

<sup>3</sup> И. Я. Бычков и С. Я. Рачковский, Труды II Всероссийского съезда судебно-медицинских экспертов, М., 1926.

<sup>4</sup> В воровском мире перед войной 1914 г. стрихнин фигурировал под названием «малинка на сахарине». И действительно, были случаи нахождения у грабителей растворов стрихнина, содержащих сахарин.

<sup>5</sup> Наблюдались случаи, когда убийцы посыпали азотнокислым стрихнином пирожное, куски торта и т. д., а также смешивали стрихнин с сухим чаем.

<sup>6</sup> Краттер приводит случай, когда стрихнин сохранялся в трупе шесть лет.

Один с  
Госуда  
медици  
Нес  
жащие  
тракт  
Дал  
однокр  
физиол

Все  
тельны  
необход  
тания  
реакции  
гушках

1. Н  
красный  
2. Р  
в желто  
3. Р

1 М  
Ref. 288  
трупных  
2 Пр  
жоте (пр  
фиолетов



Один образец семян был доставлен в судебнохимическое отделение Государственного научно-исследовательского института судебной медицины под названием «кутала».

Необходимо иметь в виду, что стрихнин и препараты, его содержащие (*Tinctura* и *Extractum Nucis vomicae* — настойка и экстракт рвотного ореха), имеют широкое врачебное применение.

Далее продукты распада белков (птомаины) неоднократно давали реакции стрихнина<sup>1</sup> и даже его физиологическую реакцию.

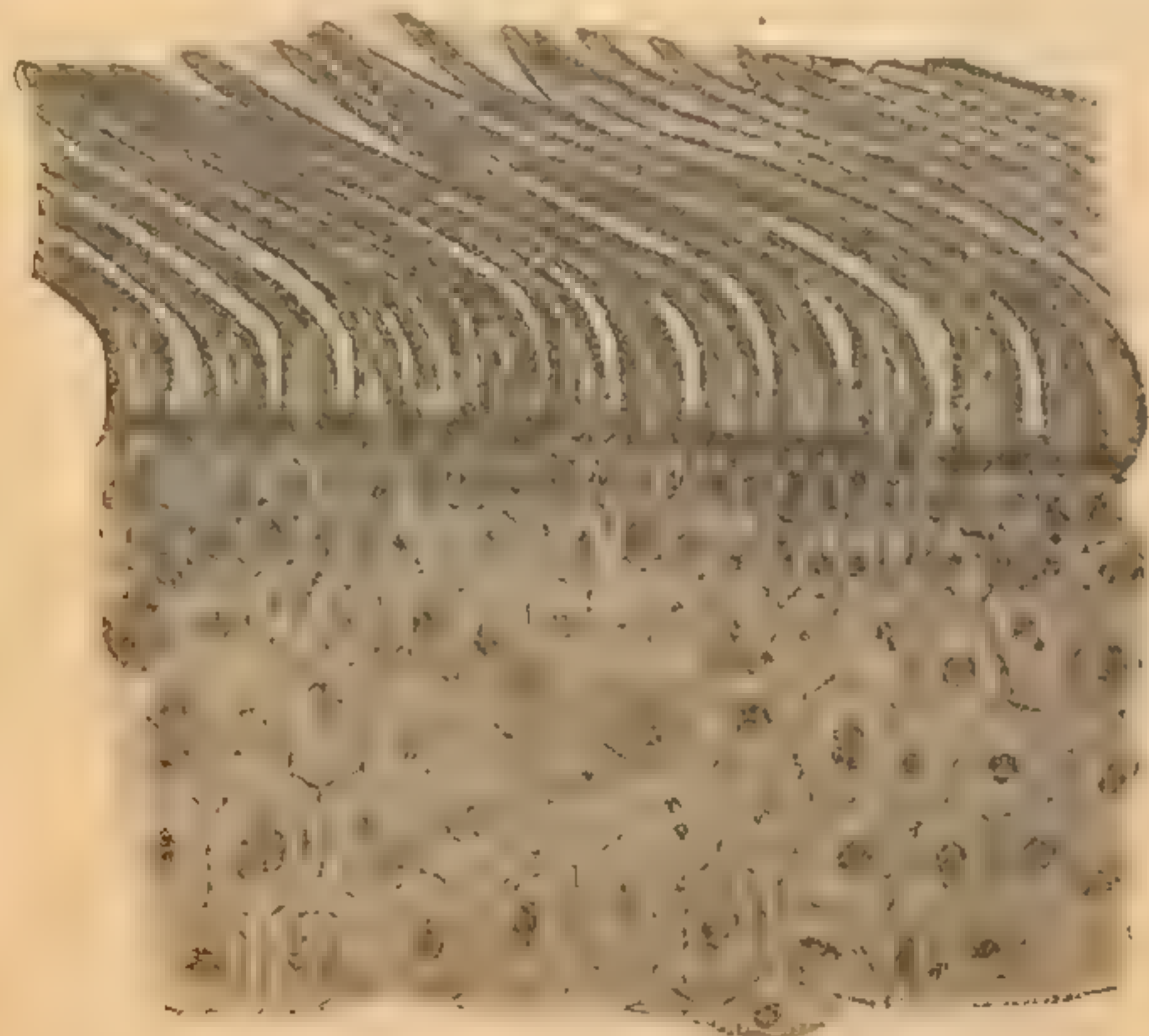


Рис. 23. Разрез оболочки семени чилибухи.



Рис. 24. Отдельные волоски семени чилибухи под микроскопом.

Все это требует большой осторожности в заключении; в сомнительных случаях, при малых количествах полученного остатка, необходимо передавать его для качественно-количественного испытания специалисту-фармакологу, не ограничиваясь химическими реакциями и элементарным физиологическим испытанием на лягушках.

#### IV ГРУППА БРУЦИИ Реакции

1. Концентрированная азотная кислота окрашивает бруцин в кроваво-красный цвет, переходящий в красно-желтый, а затем в желтый<sup>2</sup>.
2. Реактив Эрмана (стр. 232) дает красное окрашивание, переходящее в желтое.
3. Реактив Фреде (стр. 233) дает красное окрашивание, переходящее в желтое.

<sup>1</sup> Mecke u. Wimmer, Pharm. Zschr., 43, 300, 1898; *Amthor*, Chem. Zschr. Ref. 288, 1887. Л. Ф. Ильин и Б. А. Митропольский, О стрихниноподобных трупных алкалоидах, Судебная экспертиза, 1, 9 (1925).

<sup>2</sup> При смешивании красного или желтого раствора бруцина в азотной кислоте (при ее малом количестве) с раствором двухлористого олова появляется фиолетовое окрашивание.



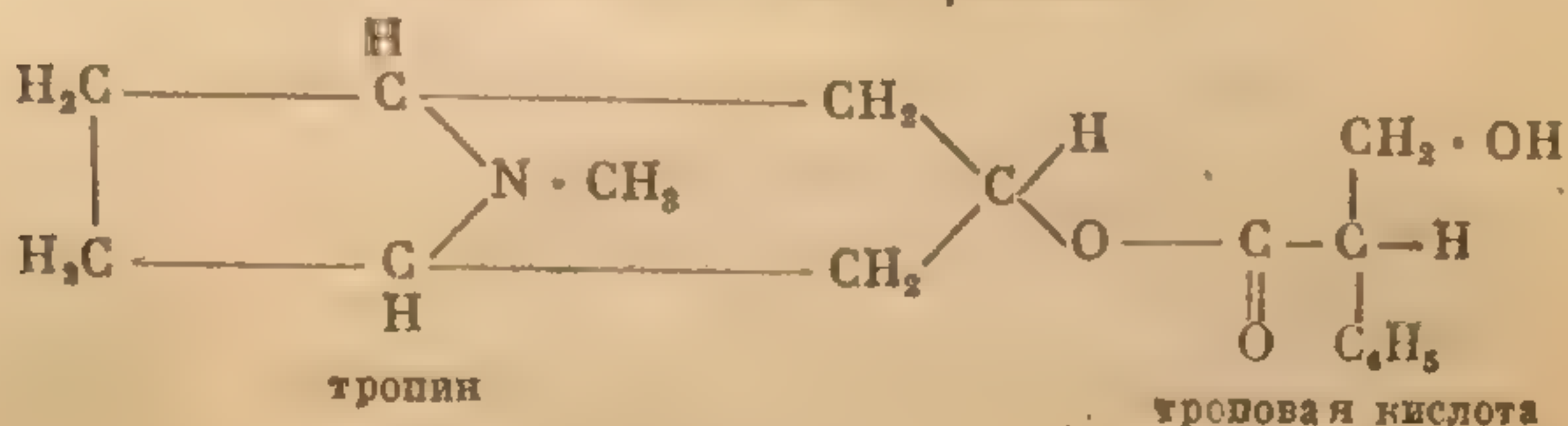
## Токсикологическое значение

Бруцин редко, но все-таки фигурирует в судебнохимических исследованиях<sup>1</sup>.

Часто бруцин сопутствует стрихнину при отравлениях препаратами реотного ореха.

## V ГРУППА

## АТРОПИН И ГИОСЦИАМИН<sup>2</sup>



## Реакции<sup>3</sup>

Часть остатка по испарении хлороформного извлечения из щелочного раствора смачивают в фарфоровой чашечке несколькими каплями дымящей азотной кислоты и жидкость выпаривают досуха на водяной бане. Остаток *осторожно* смачивают каплей 1% спиртового раствора едкого натра: появляется *фиолетовое* окрашивание<sup>4</sup>.

По другой вариации этой реакции продукт окисления атропина азотной кислотой по выпаривании растворяется в ацетоне, затем прибавляются следы спиртового раствора едкого натра: при этом фиолетовое окрашивание более стойко<sup>5</sup>.

## Физиологическое испытание

Часть остатка растворяют в капле воды при помощи капли 1% раствора соляной кислоты. Раствор испаряют без нагревания на часовом стеклышке, остаток растворяют в одной-двух каплях воды,

<sup>1</sup> В течение двадцати двух лет ко мне в лабораторию поступил лишь один случай отравления бруцином (отравился практикант химической лаборатории).

<sup>2</sup> Гиосциамин является левым изомером (l), атропин—рацемическим соединением (d, l), Поэтому они дают общие реакции. Они представляют тропово-кислый эфир тропина.

<sup>3</sup> Микрохимические реакции гиосциаминa Z. F. Klan, Chem. Zbl., II, 1724, 1931. Микрохимическое открытие атропина см. Клейбс, Фармация и фармакология, № 8, 14, 1937.

<sup>4</sup> Эту реакцию (реакция Витали) дает и *стрихнин*, но в его присутствии фиолетовое окрашивание быстро исчезает. Несколько сходную с атропином окраску дает при этой реакции вератрин. Оба эти алкалоида отличаются от атропина по другим своим реакциям.

Реакция Витали на атропин не надежна: ряд содержащих азот веществ дает эту реакцию (Chem. Zbl., II, 96, 1933).

<sup>5</sup> Применение этой реакции к количественному определению атропина см. И. Майзелис, Научно-практическая информация Ц. Апт. Н. И. Института, 20, Январь 1945 г.



раствор вводят при помощи глазной пипетки на слизистую оболочку (конъюнктиву) одного глаза кошки и наблюдают, появляется ли разница в величине зрачков обоих глаз<sup>1</sup>.

### Токсикологическое значение

Применение атропина в глазных каплях и знакомство с ним некоторых слоев населения давало повод как к умышленным, так



Рис. 25. Испытание атропина на глазу кошки (по Фюннеру).

и случайным отравлениям вследствие смешения с другими растворами, лекарствами и т. п.

Растения, содержащие *гиосциамин* и *атропин*: дурман (*Datura stramonium*), красавка (*Atropa belladonna*) и особенно у нас в средней полосе белена (*Hyoscyamus niger*—гиосциамин), а также некоторые другие виды семейства *пасленовых* (*Solanaceae*) служили причиной отравлений<sup>2</sup>. В этих случаях большое значение имеет ботанико-фармакогностическое исследование остатков растения из содержимого желудка, рвотных извержений и т. д.

Представляя сложный эфир, атропин (следовательно, и гиосциамин) является соединением довольно непрочным, омыляясь

<sup>1</sup> *Fühner*, стр. 600. Разница в величине зрачков особенно заметна при поднесении яркого источника света. Расширение зрачка наступает через 20—60 минут.

Глаз белой мыши может служить объектом для фармакологического испытания на атропин. Чувствительность  $3 \cdot 10^{-6}$  мг (0,003 гаммы). *Pulewka*, Arch. Pharm., 168, 307.

О количественном определении атропина физиологическим путем см. *O. Ehrismann*, Arch. der Pharm., 265, 547.

<sup>2</sup> В Западной Европе первое место среди этих растений по своему токсикологическому значению занимает *Atropa belladonna*, преимущественно ее ягоды. Далее, в Германии неоднократно наблюдались случаи смешения корневища красавки с корневищем так называемого черного сладкого корня (*Scorzohera hispanica*).



с образованием *тропина* и троповой кислоты, вследствие чего иногда его открытие невозможно.

С другой стороны, Ипсен указывает, что в опытах впрыскивания атропина собаке выделение атропина может продолжаться 14 дней и он долго сохраняется в труп<sup>1</sup>.

Во внутренностях атропин был найден через три года. Но мнение о сохранении атропина без разложения не является единодушным. Если атропин и противостоит гниению, то все-таки его омыление может очень легко произойти при извлечении<sup>2,3</sup>.

Сходный с атропином птомаин неоднократно находили в гниющем мясе, рыбе, колбасе и т. д.; часто он обладал физиологическим действием, но не давал реакции Витали. В других случаях наблюдалась только вышеназванная реакция.

## КОКАИН<sup>4</sup>

### Реакции

При достаточном количестве кокаина (не менее 0,2 г)—при открытии его в порошках, напитках и т. д.—кокаин растворяют в алкоголе и прибавляют концентрированной серной кислоты. Нагревают 5 минут на кипящей водяной бане, охлаждают и осторожно разбавляют водой: при этом ощущается характерный запах бензойно-этилового эфира. Реакция сводится к отщеплению от кокаина бензойной кислоты и ее открытию.

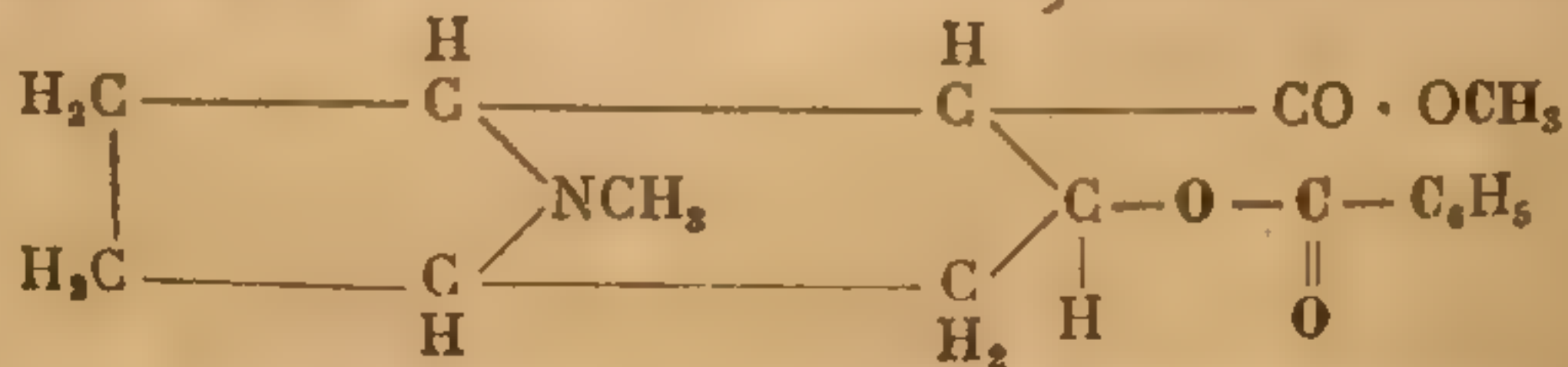
При наличии еще больших количеств кокаина его нагревают с концентрированной серной кислотой, затем раствор выливают в воду; при этом выделяется бензойная кислота, которую извлекают эфиром и идентифицируют (стр. 208).

<sup>1</sup> Ipsen, Vierteljahrsschr. f. ger. Med., 31, 308, 1906.

<sup>2</sup> Этим обуславливается необходимость испарения вытяжек в вакууме или на слабо нагретой водяной бане, подкисление спирта сравнительно слабой кислотой и т. д.

<sup>3</sup> При отравлении 0,15 г атропина найдено в моче 12,7% и следы в органах (Samml. von Vergiftungsfäll, 6, Abt. I, 171; H. Wagner, Chem. Zbl., II, 3675, 1935).

<sup>4</sup> Кокаин представляет *двумды* сложный эфир *эгонина*, являющегося карбоновой кислотой, производной *тропина*—алкоголя, входящего в строение *атропина*:



Кокаин легко разлагается (омыляется), давая *метиловый спирт*, *бензойную кислоту* (остатки их обозначены в формуле жирным шрифтом) и *эгонин*. Такое разложение происходит как в труп<sup>е</sup>, так и при извлечении. Поэтому кокаин можно открыть в частях трупа лишь в случае принятия больших количеств и когда исследование производится вскоре после смерти. Proels (Apothek. Zeit., 288, 1901) находил кокаин спустя 14 дней (но не более) после смерти. Разложение кокаина (и атропина) в животном организме см. Chem. Ztbl., 1, 2002, 1934.



## Микроскопическое открытие кокаина<sup>1</sup>

1. Одну каплю раствора хлористоводородной соли кокаина<sup>2</sup> испаряют досуха при комнатной температуре. К сухому остатку прибавляют одну каплю 1% раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Через  $\frac{1}{2}$ —2 минуты образуется характерный кристаллический осадок, состоящий при наблюдении под микроскопом из красно-фиолетовых прямоугольных и квадратных пластинок, а также строк и групп, образованных ими. Предел чувствительности реакции—0,004 мг в пробе.

Кристаллические осадки, но иного вида, дают аконитин, алицин, берберин, гидрастинин, катарин, скополамин и тропак-кокаин<sup>3</sup>.



Рис. 26. Перманганат кокаина.

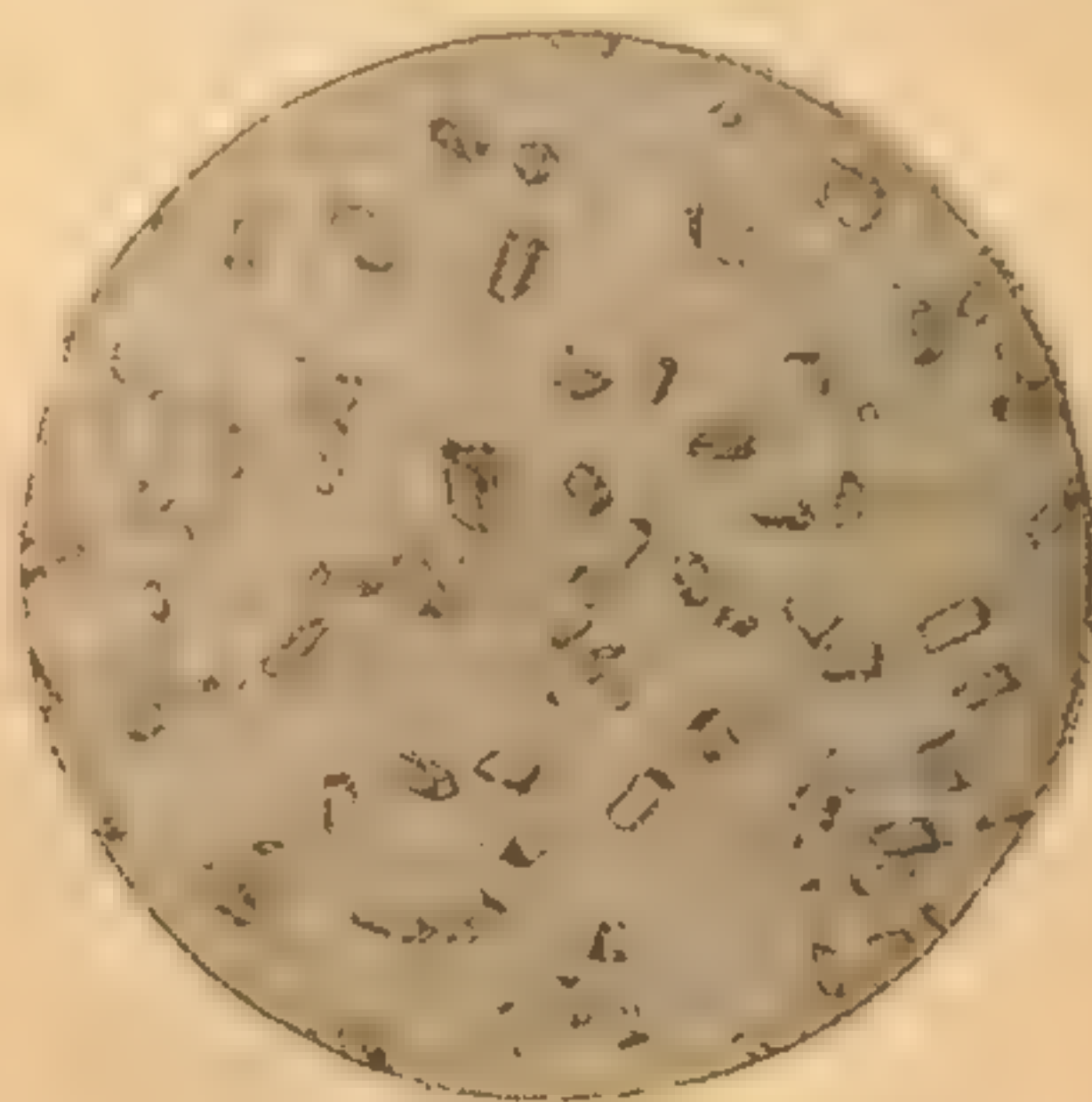


Рис. 27. Продукт реакции кокаина с  $\text{Na}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$ .

2. Каплю раствора хлористоводородной соли кокаина испаряют при комнатной температуре. На сухой остаток действуют каплей раствора комплексной соли из нитрита натрия, нитрита меди и нитрита свинца— $\text{Na}_2 \cdot [\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6]$ . Через некоторое время появляются призматические кристаллы с резко выраженными гранями. Чувствительность реакции—0,08 мг.

Катарин дает кристаллы сходной формы (кристаллы цилиндрической формы, без хорошо выраженных граней).

**Приготовление реактива.** Раствор А: 5 г ацетата меди и 5 г ацетата свинца растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор Б: 25% раствор нитрита натрия. Равные объемы растворов смешивают перед употреблением.

<sup>1</sup> Описание открытия кокаина принадлежит М. Д. Швайковой.

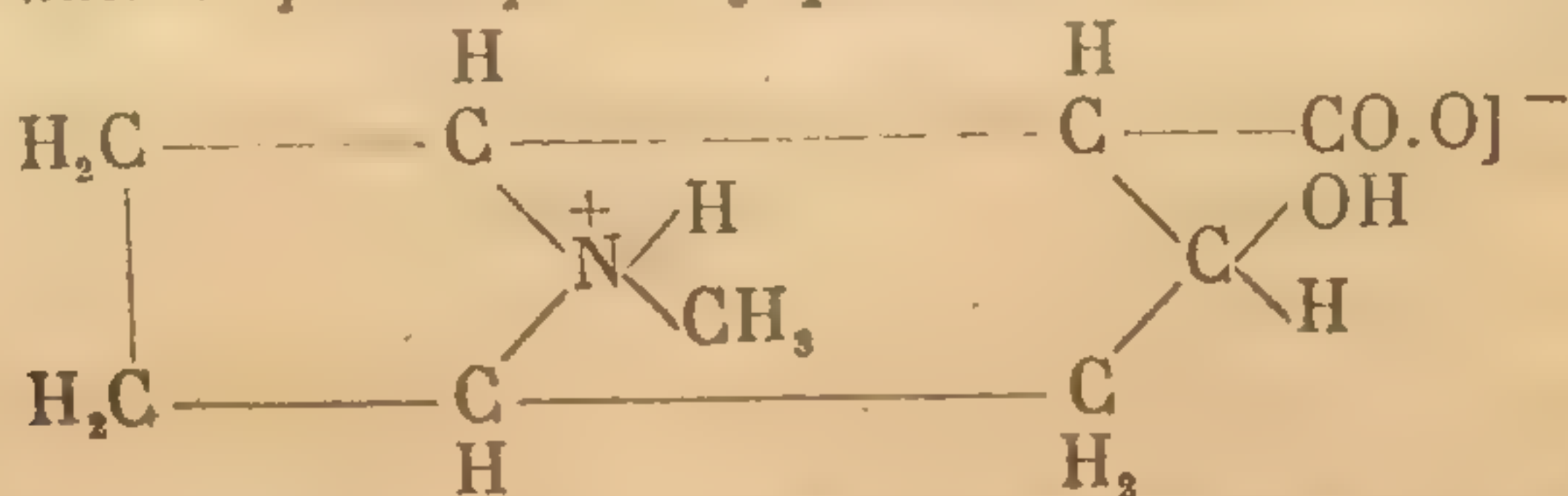
<sup>2</sup> Часть остатка хлороформного извлечения из щелочного раствора растворяют при помощи весьма разведенной соляной кислоты.

<sup>3</sup> См. М. Д. Швайкова, Микроскопические реакции кокаина при судебном химическом исследовании, Судебная медицина и пограничные области, 1934; Фармация, № 5, 1938.

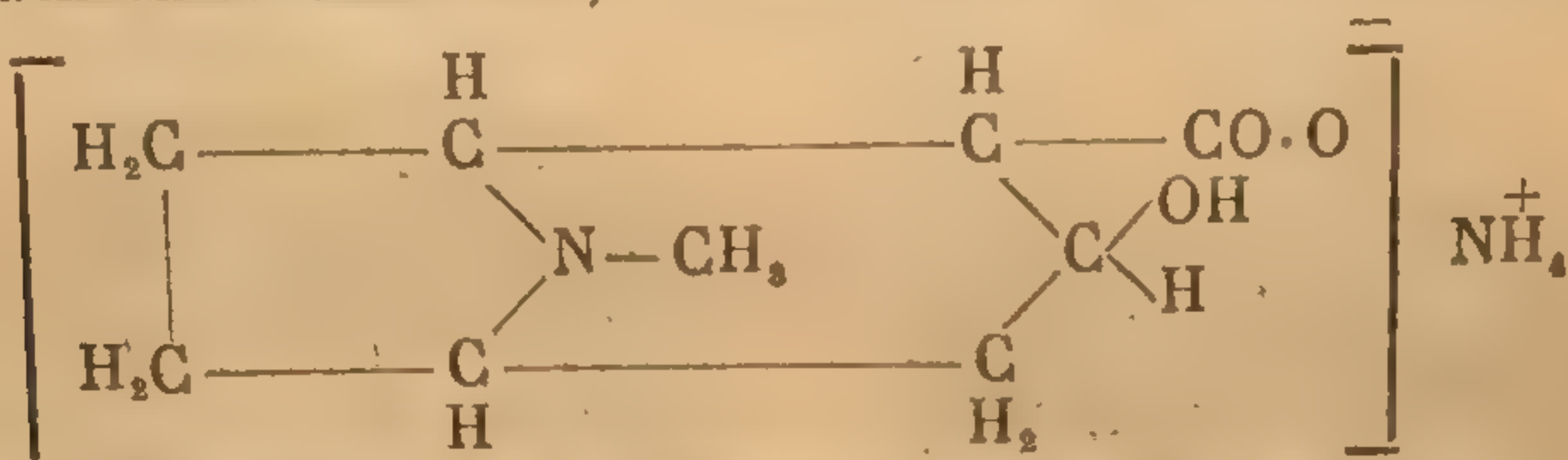


## Открытие экгонина

Разложение кокаина в трупe ведет к образованию экгонина, дающего в *кислом растворе* «внутреннюю» соль:



в щелочном растворе — соль карбоновой кислоты (аммония, при подщелачивании аммиаком):

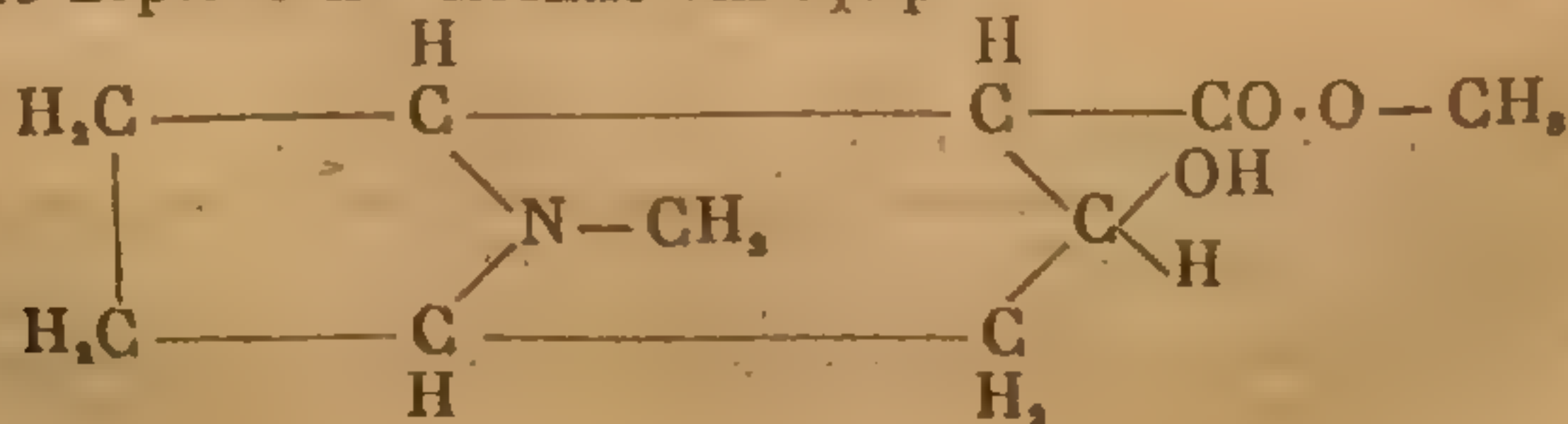


Поэтому экгонин не извлекается ни из кислого, ни из щелочного раствора. Для того чтобы извлечь экгонин из водного раствора,



Рис. 28. Продукт реакции метилового эфира экгонина с фосфорно-молибденовой кислотой.

его можно перевести в метиловый эфир:





Последний можно извлечь хлороформом и перевести в кристаллическое соединение с фосфорно-молибденовой кислотой, открываемое микрохимически<sup>1</sup>.

### Физиологическое испытание

Остаток по испарении извлечения растворяют в одной-двух каплях разведенной соляной кислоты (1%), раствор испаряют без нагревания на часовом стеклышке и остаток растворяют в нескольких каплях воды.

1. При введении раствора в глаз кошки или лягушки наблюдается *расширение* зрачка, как при введении атропина.

2. При извлечении кокаина из пилюль<sup>2</sup>, напитков и т. д. полученный, как описано выше, раствор кокаина может быть применен для опыта на самом химике: при нанесении капли раствора на кончик языка ощущается характерное онемение, нечувствительность.

По понятным соображениям такое испытание нельзя рекомендовать при исследовании остатка, полученного из внутренностей.

Наиболее желательно проведение полного физиологического испытания специалистом-фармакологом<sup>3</sup>.



Рис. 23. Клубни аконита

### Токсикологическое значение

В судебной химии приходится встречаться с открытием кокаина как при смертельных случаях отравления кокаином, так и при некоторых случаях *кокаинизма*.

За границей в продаже часто появлялись препараты кокаина под видом невинных средств, например, «пилюль против курения».

### АКОНИТИН

Аконитин от различных видов рода *Aconitum*, представляя смесь сложных эфиров *аконина*, отличается по своему составу (в образовании сложных эфиров участвуют уксусная и бензойная кислоты). Поэтому описываемые обычно в руководствах реакции окрашивания

<sup>1</sup> М. Д. Швайкова, Фармация, № 1, 1939.

<sup>2</sup> В 1915 г. ко мне на исследование поступили шоколадные пилюли («средство против курения»), которые при исследовании оказались содержащими кокаин.

<sup>3</sup> См. Fuhner, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharm. Wege (Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden), 1922.



даже с готовыми препаратами аконитина выходят не всегда, не говоря уже об алкалоидах, полученных из трупного материала. Особенно аконит распространен в Казахстане и Киргизии (рис. 29). Надо иметь в виду чрезвычайную летучесть алкалоида<sup>1</sup> и его разлагаемость<sup>2</sup>, а потому случаи ненахождения его в трупном материале<sup>3</sup>.

### Реакции

1. Часть остатка от извлечения растворяют на предметном стекле в капле 1% серной кислоты и смешивают с каплей 1% раствора перманганата калия. В течение 10—15 минут характерный кристаллический осадок из сростков красно-фиолетовых призм (рис. 30).



Рис. 30. Кристаллы перманганата аконитина.

Предел чувствительности—0,04—0,02 мг. Кристаллы резко отличаются от перманганата кокаина<sup>2,3</sup>.

2. Часть остатка кипятят с раствором едкого натра, жидкость охлаждают, доводят разведенной серной кислотой для ясно кислой реакции и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку фильтруют через сухой фильтрат, испаряют. Остаток помещают в фарфоровый тигелек, покрывают часовым стеклом и, осторожно нагревая тигелек, возгоняют. С возгоном (характерные игольчатые кристаллы) производят реакции на бензойную кислоту (стр. 208) (неядовитые виды аконита не содержат бензойной кислоты). Реакция особенно применима к исследованию клубней<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> У лиц, присутствующих в лаборатории, в которой производились работы с клубнями аконита и аконитином, появлялись слезы, сухость в глотке. ощущение опухания лица.

<sup>2</sup> М. Д. Швайкова, Сборник работ Государственного научно-исследовательского института судебной медицины, 73, 1940.

<sup>3</sup> М. Д. Швайкова, Докторская диссертация, II Московский медицинский институт, 1945.



## НИКОТИН

Остаток по испарении хлороформного извлечения осмоляется и приобретает *характерный табачный запах*.

Так как химические реакции, обычно описываемые в руководствах по судебной химии<sup>1</sup>, не являются достаточно характерными<sup>2</sup>, большое значение имеет физиологическое испытание; желательно, чтобы это испытание производил специалист-фармаколог.

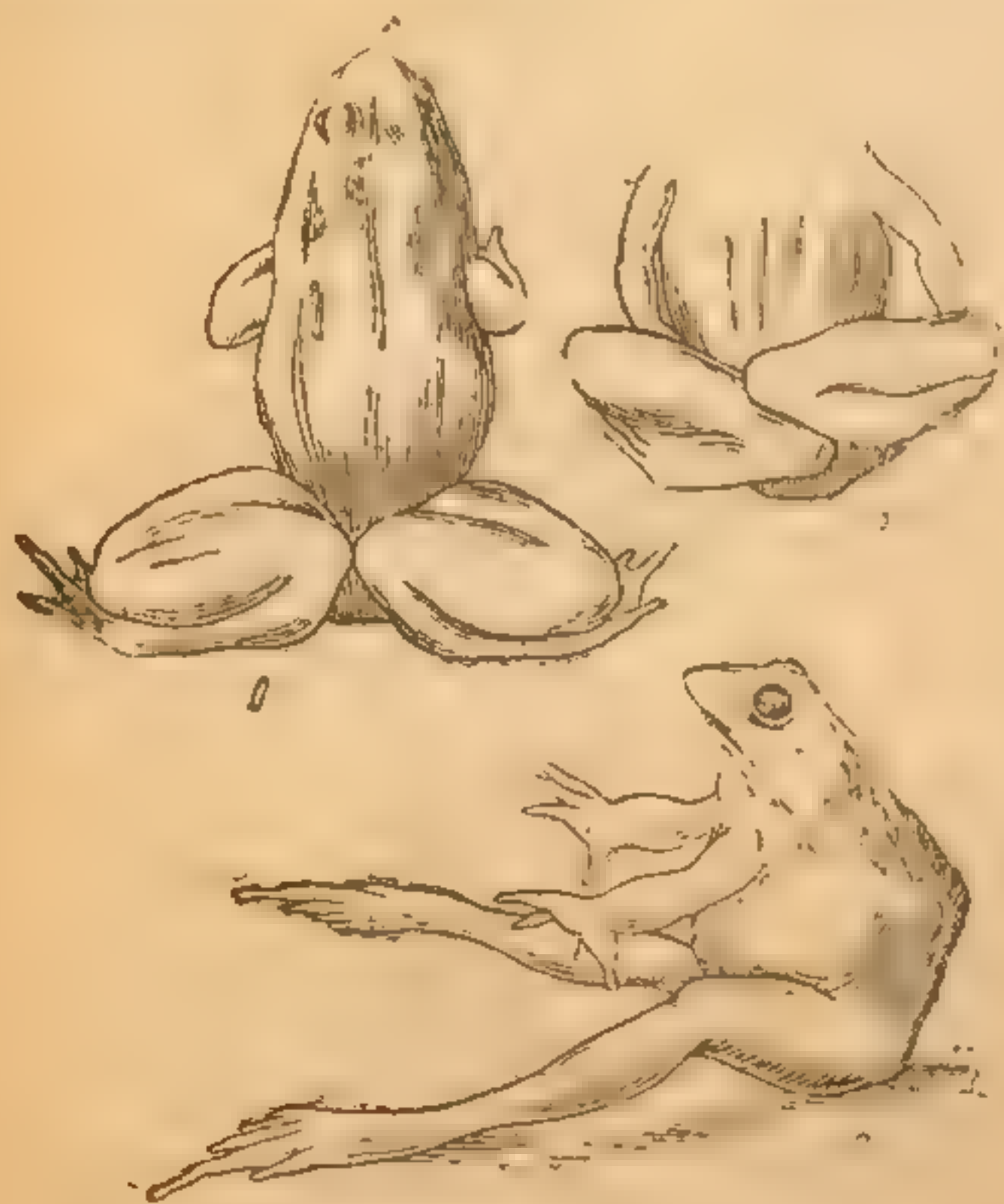


Рис. 31. Лягушки, отравленные никотином (по Фюннеру).



Рис. 32. Продукт реакции никотина с иодистым висмутом.

При физиологическом испытании каплями раствора никотина смачивают спинку лягушки; при этом лягушка принимает характерный вид<sup>3</sup> — см. рис. 31.

### Микрохимическое открытие никотина

Каплю маслянистого остатка по испарении хлороформного извлечения из щелочного раствора помещают на предметное стекло и смешивают с каплей реактива Драгендорфа (стр. 231). При микроскопическом наблюдении видны кристаллические сrostки темнокрасного или темнооранжевого цвета, приближающегося к чер-

<sup>1</sup> См., например, *Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie*, 2 Aufl., 617, 1924.

<sup>2</sup> Так, часто приводимая реакция—образование кристаллов Руссена (или мути при малых количествах никотина) при смешении эфирного раствора никотина с эфирным раствором иода—не получается при наступившем осмолении никотина.

<sup>3</sup> *Fühner*, стр. 497.

<sup>4</sup> Описание микрохимического открытия никотина принадлежит М. Швайковой.



ному. Сrostки по своей форме напоминают летящих птиц (рис. 32). Чувствительность реакции—0,001 мг в пробе 1,2,3,4.

### Токсикологическое значение

Острые и даже смертельные отравления табаком, его настоем и т. п. неоднократно имели место<sup>1</sup>. Еще чаще наблюдаются хронические отравления.

Последние могут встретиться как профессиональные на табачных фабриках с недостаточной вентиляцией<sup>2</sup>.



Рис. 33. Продукт реакции анабазина с иодистым висмутом.

чувствительности (0,001 мг) получают отдельные ромбические кристаллы (рис. 33). Другие алкалоиды—атропин, бруцин, гид-

### АНАБАЗИН

#### Микрохимическое открытие<sup>3</sup>

Каплю маслянистого остатка по испарении хлороформного извлечения из щелочного раствора помещают на предметное стекло и смешивают с каплей раствора Драгендорфа (стр. 231).

Тотчас же образуется аморфный осадок, переходящий через 2—3 минуты в кристаллический (иногда приходится ждать до 20 минут). Кристаллы красно-оранжевого цвета, собранные в более или менее сложные сrostки (в зависимости от концентрации алкалоида). Ближе к границе

<sup>1</sup> См. М. Д. Швайкова, Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939.

<sup>2</sup> Микрохимическая реакция никотина с пикриновой кислотой, см. Vagenar, Chem. Zbl., II, 2082, 1929; K. Hoffmann, Mikrochemie, 10, 53.

<sup>3</sup> Ср. Микрохимическое открытие никотина, Ю. А. Горный, Фармация, № 2—3, 19, 1939.

<sup>4</sup> Количественные определения никотина: определение никотина в виде пикрата см. Iose E., Mundz, Chem. Zbl., 11, 207, 1935; определение никотина при помощи соли вольфрамовой кислоты см. Mitteilungen Lebensmittel, 32, 217; определение никотина осаждением ртути-иодидом см. Государственный краснодарский табачный институт, 1929; количественное определение никотина см. Химико-фармацевтическая промышленность, стр. 140, 1933.

<sup>5</sup> Об остром отравлении никотином при применении его как средства для борьбы с паразитами см. G. Jous и H. J. Wolf, Deut. Med. Wschr., 59, 773. О смертельных отравлениях никотином (24 случая) см. J. A. Bleeman и W. C. Hunter, Chem. Abstracts, vol. 32, 7, 2623, 1938. Острое отравление никотином при защите растений от вредителей—при применении «Vomasol»—полосок бумаги, пропитанных никотином, которые при зажигании дают пары никотина. E. Regenbogen, Samml. von Vergiftungsfällen, 3 Abt. A, 223. Отравление никотином садовника при защите растений—см. Chem. Zbl., 1, 1162, 1933.

<sup>6</sup> О летучести никотина см. V. L. Nagt, Bioch. Zschr., 239, 324.

<sup>7</sup> Описание микрохимического открытия анабазина принадлежит М. Д. Швайковой—см. М. Д. Швайкова, Фармация и фармакология, № 3, 1938.

растни  
лические

Анаба  
ший соб  
для бор  
ядовитом

Хинин  
ствие ши  
исследова  
органами  
вался ли  
лодости»,  
беременно  
неоднокра  
ния.

1. При  
ляется го  
флюоресце  
2. Реак  
раствор х  
капель 10  
и водным  
Последний  
Реакци  
дает красн  
3. Реак  
бавляют б  
миака: пол  
ной реакци  
товым или

<sup>1</sup> Gadame  
хинином со  
О двух  
и. H. Jesser,  
появилась сле  
medicale, 43,  
96 (1939).  
<sup>2</sup> Abensou  
II, 1124, 1907  
<sup>3</sup> Pharm.  
<sup>4</sup> Строени  
Ber. der Dsch  
17 Судебная х



Атропин, кодин, морфин, никотин и туидин — дают кристаллические осадки иного типа.

### Токсикологическое значение

Анабазин (алкалоид растения *Anabasis orphilla*), представляющий собой пиперидил-пиридин (акад. Орехов), начал применяться для борьбы с вредителями садов. Небрежное отношение к этому ядовитому веществу уже дало случаи отравлений.

### ХИНИН

Хинин имеет небольшое значение в качестве яда<sup>1</sup>, но, вследствие широкого применения, может встретиться аналитику при исследовании на другие алкалоиды. Далее судебно-медицинскими органами по тому или иному поводу может ставиться вопрос, не давался ли умершему хинин. Наконец, разные пилюли «красоты», «молодости», содержащие хинин, спринцевания с целью прерывания беременности (состоящие обычно из смеси крахмала и соли хинина) неоднократно являлись объектами судебно-химического исследования.

### Реакции

1. При растворении хинина в разведенной серной кислоте появляется голубая флюоресценция (0,01 мг в 1 см<sup>3</sup> дает заметную флюоресценцию).

2. Реакция образования эритрохинина<sup>2</sup>. Слабо подкисленный раствор хинина смешивают с одной каплей бромной воды, одной каплей 10% раствора железистосинеродистого калия [ $K_4Fe(CN)_6$ ] и водным аммиаком (10%). Затем взбалтывают с хлороформом. Последний окрашивается в розовый или красный цвет<sup>3</sup>.

Реакция отличается большой чувствительностью: 0,01 в 1 см<sup>3</sup> дает красно-фиолетовое окрашивание.

3. Реакция образования таллейохина<sup>4</sup>. К раствору хинина прибавляют бромной воды, затем тотчас же прибавляют водного аммиака: получается яркозеленое окрашивание, которое при нейтральной реакции становится синим, а при добавлении кислоты — фиолетовым или красным.

<sup>1</sup> *Gadamer* (Lehrbuch der chem. Toxikologie, 618) упоминает об отравлении хинином со смертельным исходом.

О двух смертельных случаях отравления хинином детей см. *O. Mezger* и *H. Jesser*, *Deut. Zsch. f. ger. Med.*, 10, 75; тяжелое отравление хинином — появилась слепота (было принято 46 г солянокислого хинина) — описано в *Presse medicale*, 43, 479, 1935. Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 2—3, 96 (1939).

<sup>2</sup> *Abensour*, *Journ. de Chim. et Pharm. (Serie 6)*, 26, 25, 1907; *Chem. Zbl.*, II, 1124, 1907.

<sup>3</sup> *Pharm. Zeit.*, 680, 1907.

<sup>4</sup> Строение таллейохина: *Christiansen*, *Chem. Zbl.*, 1, 87, 1917; *Fühner*, *Ber. der Dtschr. Chem. Ges.*, 38, 2713, 1905.

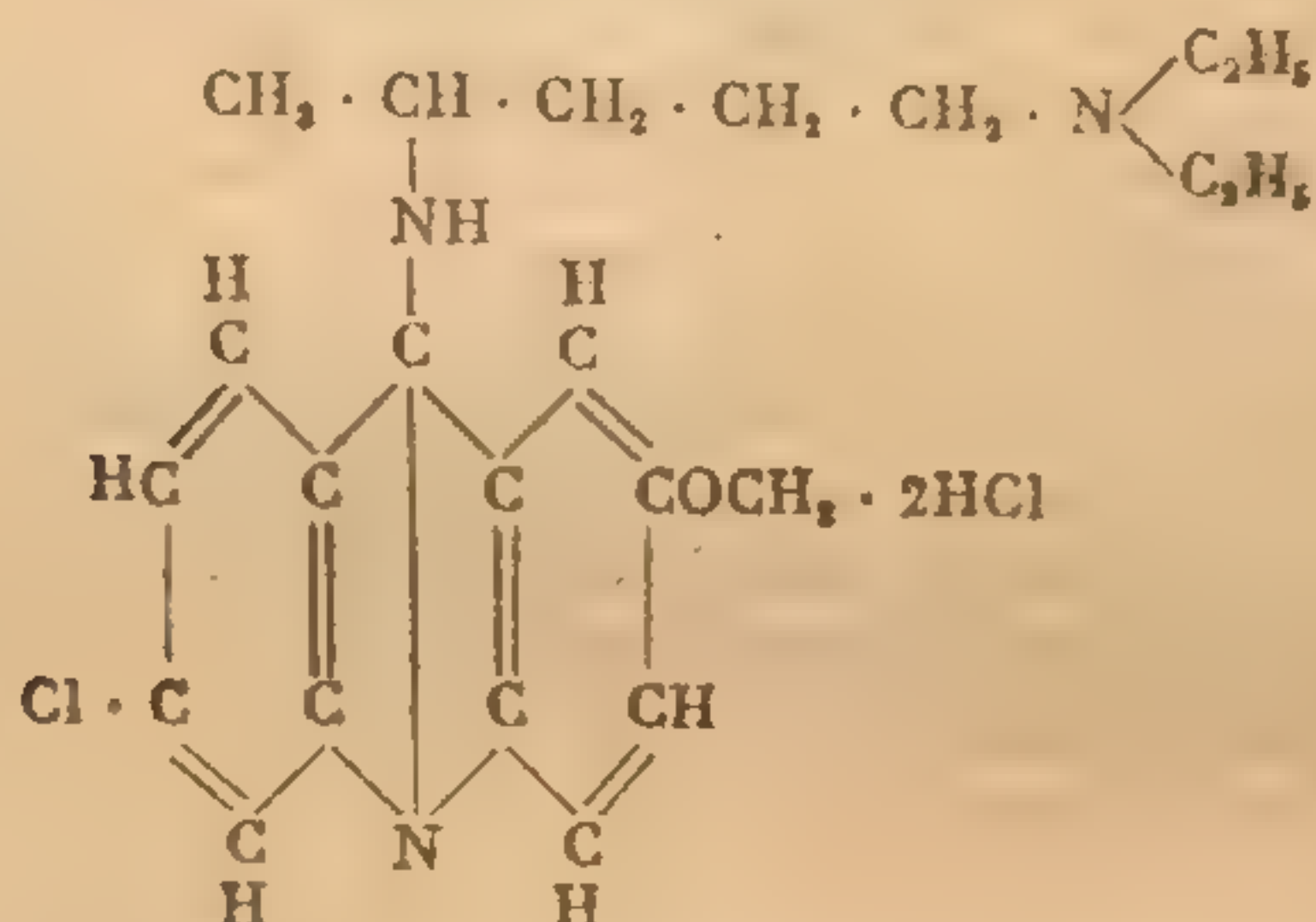


Реакция удается не всегда. Недостаток брома и избыток его понижают чувствительность реакции.

При взбалтывании с хлороформом таллейохин растворяется в нем с зеленым окрашиванием<sup>1</sup>.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

### АКРИХИН



2-оксиметил-6-хлор-9 (ω-диэтиламино-α-метилбутиламино)-акридин

Из новых синтетических антималярийных средств широкое применение получил акрихин (на Западе «атебрин»). Являясь в высшей степени сильнодействующим средством, акрихин уже был в руках преступников средством для отравления. Поэтому большое значение имеют способы его открытия, разработанные лишь в последнее время<sup>2</sup>.

### Реакции

1. Акрихин (основание, при извлечении из щелочного раствора) нерастворим в воде, но легко растворяется при добавлении разведенной соляной кислоты. Получается зеленовато-желтый флуоресцирующий раствор.

2. При добавлении едкого натра из солянокислого раствора выделяется осадок.

3. Солянокислый раствор дает общие реакции на «алкалоиды».

### Микрохимическое открытие<sup>3</sup>

При взаимодействии раствора акрихина с реактивом Зененштейна (фосфорномолибденовая кислота), а также с реактивом Шенблера (фосфорновольфрамовая кислота) тотчас же появляется муть,

<sup>1</sup> Реакцию образования таллейохина дают и простые оксихинолины. Fühner, Ber. der Dtschr. Chem. Ges., 38, 2713, 1905; Gaz. chimica ital., 11, 407, 1935.

<sup>2</sup> М. Д. Швайкова, Микрохимическое открытие акрихина (кафедра судебной химии Московского фармацевтического института), Фармация, 1939.

<sup>3</sup> Описание открытия принадлежит М. Д. Швайковой.

а затем  
2—3 мину  
кристалл  
(рис. 34)  
главным  
капли. Реа  
ходит при  
0,1 мг акр  
твора.

Еще  
ным реак  
является  
того кал  
иодистого  
акрихина  
аморфные  
течение  
переходят  
Величина  
недостаточ  
ние прих  
по истечен  
межутка в  
нут). Осад  
при взаимо  
ляет собой

Рис. 35. Кр

Дикаин



а затем очень быстро обильный аморфный осадок, который через 2—3 минуты переходит в кристаллический. Игольчатые и волосовидные кристаллы зеленовато-желтого цвета образуют сферические сростки (рис. 34), располагающиеся главным образом по краям капли. Реакция прекрасно выходит при содержании 0,5—0,1 мг акрихина в капле раствора.

Еще более чувствительным реактивом на акрихин является 10% раствор иодистого калия. С раствором иодистого калия растворы акрихина дают тотчас же аморфные осадки, которые в течение нескольких секунд переходят в кристаллические. Величина кристаллов иногда недостаточна и тогда наблюдение приходится производить по истечении некоторого промежутка времени (20—30 минут). Осадок, получающийся при взаимодействии растворов акрихина и иодистого калия, представляет собой сростки из пластинчатых кристаллов светложелтого цвета



Рис. 34. Кристаллы акрихина с фосфорномолибденовой кислотой.

в виде розеток (рис. 35) различной сложности. В зависимости от количества акрихина в капле раствора иногда все поле зрения бывает усеяно не сростками, а отдельными кристаллами или очень несложными сростками. Кристаллы очень характерны для акрихина. Чувствительность реакции 0,008 мг в капле раствора.



Рис. 35. Кристаллы акрихина с иодистым калием.

**ДИКАИН (ПАНТОКАИН)**  
 $C_6H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot OC_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$  (ОСНОВАНИЕ)<sup>1</sup>

Были неоднократные случаи смешения новокаина  $NH_2C_6H_4SO \cdot OC_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$  с дикаином,

<sup>1</sup> Дикаин-препарат—соль хлористого водорода:



много более токсичным, чем новокаин, что вело к смертельным отравлениям. Отличием новокаина могло бы быть наличие в новокаине первичной аминогруппы в бензольном кольце, что дает реакцию образования азокраски, чего не может быть при дикаине при его вторичной аминогруппе (в дикаине в аминогруппу введен бутил), но оказалось, что дикаин, выпущенный у нас<sup>1</sup>, образует азокраску благодаря неполному «бутилированию» аминогруппы. Реакцией образования азокраски<sup>2</sup> у нас нельзя пользоваться для отличия дикаина от новокаина и должно пользоваться другими реакциями.

### Реакции

1. При выпаривании дикаина с концентрированной азотной кислотой (уд. в. 1,4) появляется *желтое окрашивание*.

2. При смешении раствора дикаина с насыщенным раствором (около 30%) нитрита натрия образуется кристаллический осадок. Сравнивают под микроскопом формы кристаллов с формой кристаллов, полученных из подлинного дикаина с нитритом натрия.

**НОВОКАИН (ПРОКАИН)  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (ОСНОВАНИЕ)<sup>3</sup>**

Сравнительно менее ядовитый среди местных обезболивающих, но отравления им все-таки возможны<sup>4,5</sup>.

### Реакции

1. К раствору новокаина прибавляют соляной кислоты и 1% раствора нитрита натрия (до тех пор, пока начнет окрашиваться бумажка, смоченная подкисленным крахмальным клейстером). Спустя 5—10 минут раствор подщелачивают едким натром и прибавляют свежеприготовленного щелочного раствора бета-нафтола: красное окрашивание.

2. Добавление к раствору новокаина насыщенного раствора нитрита натрия *не дает осадка*.

3. При выпаривании раствора новокаина с концентрированной азотной кислотой (уд. в. 1,4) желтого окрашивания *не получается*.

4. Перманганат калия моментально изменяет свой цвет.

5. Раствор подкисленного свинца в подкисленном калии ( $\text{KPbJ}_3$ ) прибавляют к испытуемому раствору. Полученный осадок, состоящий из рыхлых скоплений кристаллов, сравнивают под микроскопом с кристаллами, полученными из препарата новокаина<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Что не оговорено в дополнении к Фармакопее (VII издание).

<sup>2</sup> См. ниже реакцию 1 на новокаин.

<sup>3</sup> Новокаин-препарат  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ .

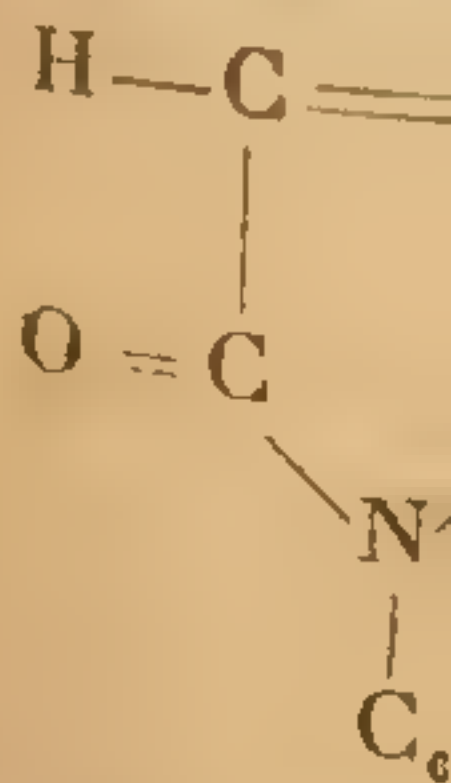
<sup>4</sup> О токсичности прокаина: Л. Рюэди, Schweiz. Med. Wochenschr., 69, 595, (1939).

<sup>5</sup> О деинтоксикации прокаина, см Anesthesia and Analgia, 19, 132 (1940); О токсичности—ibid., 22, 283 (1943).

<sup>6</sup> Chem. Abstr., 36, 370 (1942). Бериссо.

Антипи  
дались с  
организма  
чебных до  
Некото  
створа, гл  
ной жидко

1. Хлор  
2. Раст  
лотой, при  
го натрия  
пирин)<sup>3</sup>.  
При бол  
розоантипи



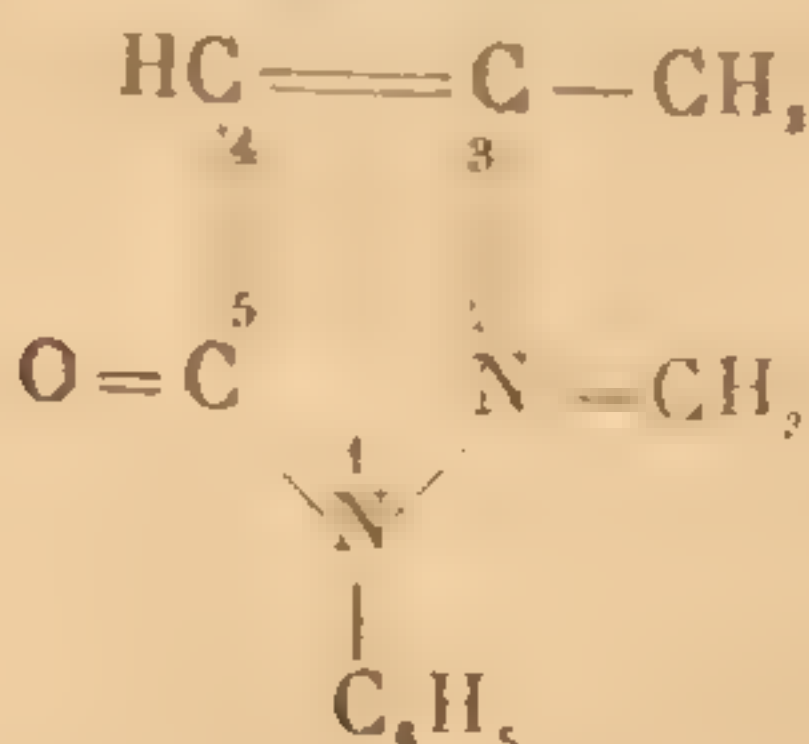
Для ко  
прибавляют  
лоты, отфи  
пикриновой  
натра (инди

<sup>1</sup> Температ  
<sup>2</sup> Cohn, Ph  
<sup>3</sup> Зеленое с  
(постоянная на



# АНТИПРИН

1-фенил-2,3-диметил-пиразолон (5)<sup>1</sup>.



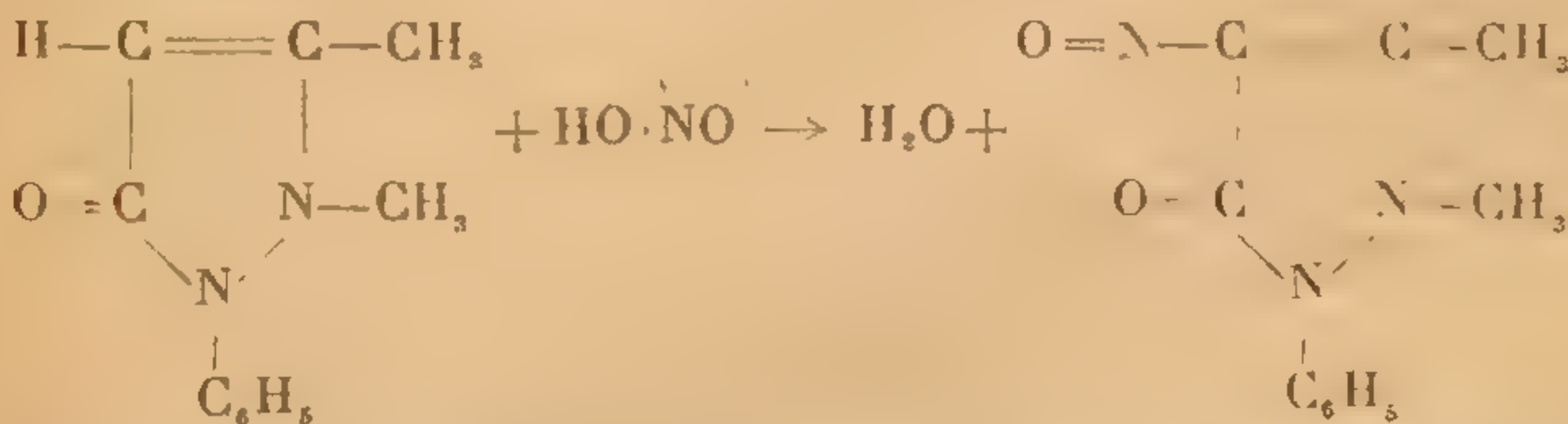
Антипирин имеет широкое применение; в связи с этим наблюдались случаи отравлений<sup>3</sup>. При повышенной чувствительности организма наблюдались смертельные отравления при приеме врачебных доз (в 1 г).

Некоторая часть антипирина извлекается уже из кислого раствора, главная же часть, наряду с алкалоидами из подщелоченной жидкости, переходит в хлороформ.

## Реакции

1. Хлорное железо ( $\text{FeCl}_3$ ) дает кровавокрасное окрашивание.
2. Раствор антипирина, подкисленный разведенной серной кислотой, при добавлении нескольких капель раствора азотистокислого натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) принимает *зеленое* окрашивание (нитрозо-антипирин)<sup>3</sup>.

При больших концентрациях получается зеленый осадок нитрозоантипирина.



Для количественного определения антипирина к жидкости прибавляют определенное количество  $N/20$  раствора пикриновой кислоты, отфильтровывают осадок пикрата антипирина и избыток пикриновой кислоты определяют титрованием  $N/10$  раствором едкого натра (индикатор—фенолфталеин).

<sup>1</sup> Температура плавления 113°, растворим в воде.

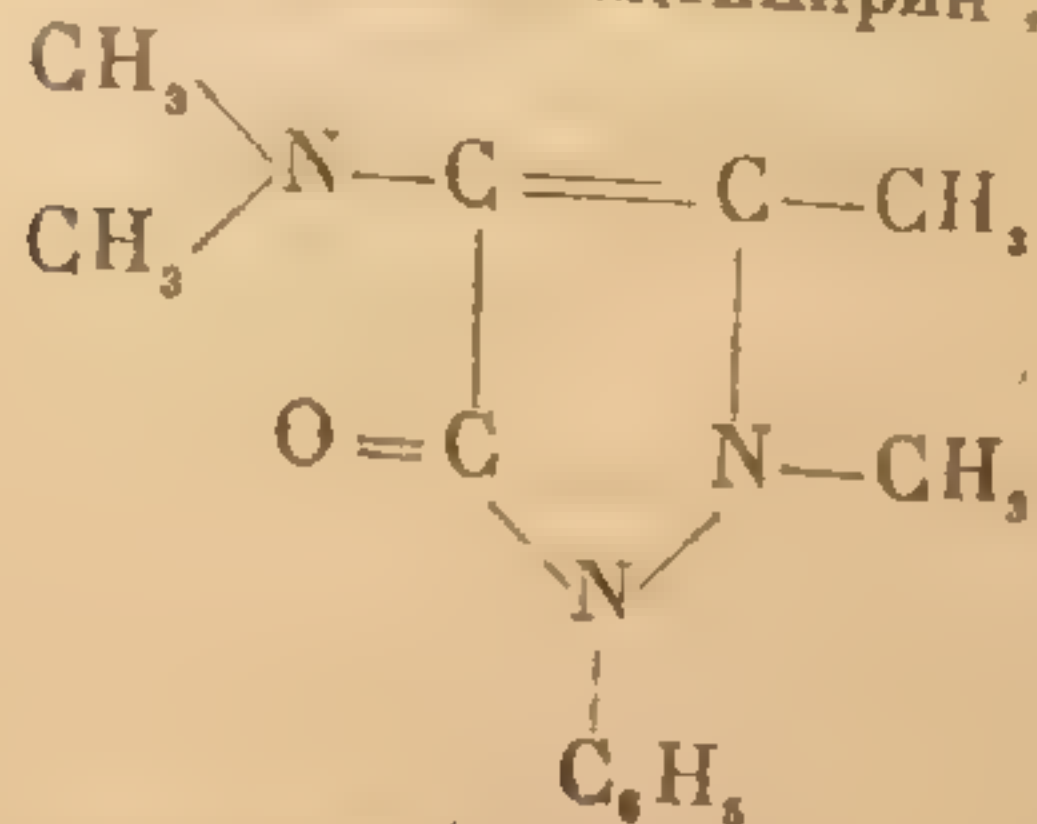
<sup>3</sup> Cohn, Pharm. Zentralhalle, 51, 1005, 1910.

<sup>2</sup> Зеленое окрашивание дает и азотная кислота, содержащая окислы азота (постоянная на свету).



## ПИРАМИДОН

4-диметиламино-антипирин<sup>1</sup>;



Пирамидон нашел себе еще более широкое применение, чем антипирин, часто уже не по врачебному назначению, а по желанию самих больных.

Такое применение давало случаи отравлений<sup>2</sup>.

### Реакции

1. Прибавление к части раствора хлорного железа (в малом количестве): фиолетовое окрашивание, исчезающее от избытка реактива (окисление).

2. К части раствора прибавляют небольшое количество нитрита натрия и подкисляют разведенной серной кислотой: фиолетовое окрашивание, исчезающее от избытка реактива (окисление).

3. Часть раствора нагревают с нитратом серебра: фиолетовое окрашивание и затем может быть выпадение серого осадка металлического серебра.

<sup>1</sup> Пирамидон плавится при 108°. Растворим в 30 частях холодной воды с образованием раствора щелочной реакции.

<sup>2</sup> *Torben Geill*, Deut. Zschr. f. Ges. ger. Med., 7, 344, 1926. Sammlung von Vergiftungsfall, B. 2, Lf. 7, S. 10.

В настоящее время в США введены ограничения отпуска пирамидона.

Открытие н...  
ными рассмот...  
дых веществ, у...  
ледних.

В настоящем...  
которых не нап...

Методы откр...  
ваются в Совет...  
ческой промыш...  
актуальным сд...  
присутствие яд...  
здоровья трудя...

С другой ст...  
ния судебных...  
ствами (при не...  
риях).

В связи с эти...  
в отделе «Ядов...  
трупа и в возд...

При судебно...  
чение чувствите...  
страненных в пр...  
пимальное значе...  
случайной приме...  
дение.

При исследо...  
ствие вредных ве...  
тельности количе...  
и малые количес...  
типичной картин...  
твляемость орган...  
санитарными орг...  
и их установление...  
но и от чувствите...  
стояния данной о...



## ЯДОВИТЫЕ ГАЗЫ

Открытие некоторых ядовитых газов, являющихся производными рассмотренных в предыдущих отделах жидких и твердых веществ, уже изложено наряду с описанием открытия последних.

В настоящем отделе рассматриваются газы, описания открытия которых не нашло себе места в предыдущих главах.

Методы открытия ядовитых газов особенно успешно разрабатываются в Советском Союзе: при колоссальном подъеме социалистической промышленности, введении новых производств особенно актуальным сделалось исследование производственной среды на присутствие ядовитых веществ с целью принятия мер для охраны здоровья трудящихся.

С другой стороны, не исключается возможность возникновения судебных дел вследствие отравления газообразными веществами (при недостаточной работе органов охраны труда и авариях).

В связи с этим так же, как во всем токсикологическом анализе, в отделе «Ядовитые газы» рассматривается открытие ядов в частях трупа и в воздухе.

При судебнохимических исследованиях частей трупа ограничение чувствительности методов открытия веществ, весьма распространенных в природе (как мышьяк, ртуть и др.), имеет принципиальное значение; этим исключается возможность нахождения случайной примеси и введения медицинской экспертизы в заблуждение.

При исследовании же производственной среды на присутствие вредных веществ нужно стремиться к наибольшей чувствительности количественных методов, принимая во внимание, что и малые количества при продолжительном действии если и не дают типичной картины отравления, то все-таки могут понизить сопротивляемость организма ко всем вредным влияниям. Устанавливаемые санитарными органами предельные нормы являются условными, и их установление зависит не только от ядовитости данных веществ, но и от чувствительности имеющихся методов исследования и состояния данной отрасли производства. Поэтому при определении



в воздухе тех или иных веществ на первое место выдвигаются колориметрические и нефелометрические определения, иногда утончаемые физико-химическими приборами<sup>1</sup>.

### Выражение результатов анализа при исследовании воздуха на газообразные и парообразные вещества

В настоящее время количества «ядовитых веществ», найденных в воздухе, выражают в миллиграммах на один литр исследованного воздуха. В некоторых случаях при наличии особенно ядовитых веществ, присутствие которых в воздухе совсем недопустимо (например, ртуть), их количества выражают в миллиграммах на один кубический метр.

Для суждения о количествах «яда», поглощаемого работающими в том или ином предприятии, необходимо определить, сколько данного вещества находится в 1 л воздуха в рабочем помещении в момент забора проб. Надо знать, сколько «яда» содержится в воздухе, которым дышит работающий. Поэтому представляется абсурдным приведение объема забираемого воздуха к 0° и 760 мм давления (к «нормальным» условиям), что рекомендуется некоторыми руководствами по исследованию на яды воздуха промышленных предприятий. При заборе проб аспиратором и при помощи пылесоса через поглотители пропускается определенный объем воздуха под атмосферным давлением данного места и при температуре помещения. Объем пропускаемого литра не меняется: в разных местах может меняться плотность воздуха, обусловленная температурой и давлением; так, например, воздух в кессонах под давлением, допустим, 2 атмосфер будет содержать в 1 л вдвое большую концентрацию воздуха и его примесей.

Так как люди дышат воздухом данной плотности, то приведение объема к «нормальным» условиям совершенно не нужно. То же нужно сказать и о заборе проб в бутылки, пипетки и пр.

При заборе проб в кессонах в бутылки и пр. на поверхности избыток воздуха выпускают, открывая зажимы и этим приводя взятый для исследования воздух к давлению данного места и его температуре (в этом месте нужно задержаться в течение некоторого времени). Отмечают температуру и давление данного места. Затем после анализа объем взятого для анализа воздуха (при отмеченных температуре и давлении на месте приведения повышенного давления к атмосферному) приводят к давлению и температуре кессона (а отнюдь не к «нормальным» условиям) по формуле:

<sup>1</sup> Физико-химические установки еще только разрабатываются и лишь в виде опытов применяются в практической жизни, поэтому в нашем руководстве еще не нашли себе места описания фотоколориметров, фотонепелометров и пр., а также методы полярографии. И здесь повышение чувствительности методов часто встречает препятствия в виде наличия в воздухе смесей веществ и тонких суспензий, дающих при поглощении растворителями мутные среды, ограничивающие повышение чувствительности приемов нефелометрии и колориметрии. Работающие с нефелометрами по опыту знают, как трудно получить «оптически пустую» дистиллированную воду.

VI

lg

где  
забора;  
на мест

1

-273

t<sub>I</sub>

H<sub>I</sub>

t<sub>II</sub>

H<sub>II</sub>

давлени

Иссл  
деленно  
в погло

Рис.

глот

Не

Полно  
воздуха ч  
диаметр в  
прибора, п  
глощающе

<sup>1</sup> Описа  
Н. Г. Поле



$$v_I = \frac{r_{II} H_{II} \left(1 - \frac{1}{273} t_I^{\circ}\right)}{\left(1 + \frac{1}{273} t_{II}^{\circ}\right) H_I} = \frac{r_{II} H_{II} \left(\frac{273 + t_I}{273}\right)}{\frac{273 + t_{II}}{273} H_I} = \frac{r_{II} H_{II} (273 + t_I^{\circ})}{(273 + t_{II}^{\circ}) H_I}.$$

$$\lg v_I = [\lg r_{II} + \lg H_{II} + \lg (273 + t_I^{\circ})] - [\lg (273 + t_{II}^{\circ}) + \lg H_I].$$

где  $v_I$  — объем забранного воздуха, с плотностью на месте забора;  $v_{II}$  — анализируемый объем (при давлении и температуре на месте приведения повышенного давления к атмосферному);

$\frac{1}{273}$  — коэффициент расширения газов;

$t_I^{\circ}$  — температура на месте взятия газа;

$H_I$  — давление на месте взятия пробы;

$t_{II}^{\circ}$  — температура на месте приведения давления к атмосферному;

$H_{II}$  — давление на месте приведения воздуха к атмосферному давлению.

### Забор проб воздуха и поглотительные приборы<sup>1</sup>

Исследуемый на вредную примесь воздух протягивается в определенном объеме через поглощающую жидкую среду, находящуюся в поглотительном приборе.



Рис. 36. Поглотитель Петри.



Рис. 37. Поглотитель Н. Г. Полежаева.



Рис. 38. Поглотитель Института им. Обухова.



Рис. 39 Аллонж.

Полнота поглощения при постоянной скорости пропускания воздуха через поглощающую жидкую среду тем больше, чем меньше диаметр воздушного пузырька, поступающего в поглощающую среду прибора, и чем больше путь, который проходит этот пузырек в поглощающей среде. Одним из наиболее употребительных поглотителей

<sup>1</sup> Описание забора проб воздуха и поглотительных приборов принадлежит Н. Г. Полежаеву.



тельных приборов является прибор Петри (рис. 36), затем прибор Н. Г. Полежаева (рис. 37) и прибор Института им. Обуха (рис. 38).

В последнее время в практику вводятся поглотительные приборы, имеющие пластинку Шотта из спрессованной фильтрующей стеклянной или фарфоровой массы. Пластинка эта с огромным числом мельчайших отверстий—пор служит для исследуемого воздуха непосредственным входом в поглощающую среду. Воздушный пузырек, проходя через такую пластинку, разбивается в ней на мельчайшие части и дает большое число пузырьков с настолько малым диаметром, что второе условие для полноты поглощения, т. е. длина пути прохождения пузырька в поглощающей среде, становится уже менее существенным.

Взвешенные в воздухе частицы дымов и туманов не задерживаются поглотительными жидкими средами—растворами. Поглощение дымов и туманов из воздуха производится при помощи плотного, достаточно длинного слоя твердого фильтрующего материала. В качестве такого фильтра наиболее положительные результаты дают предварительно тщательно отмытые и высушенные асбестовое волокно и хлопчатобумажная вата, заложенные во всю длину поглотительного прибора, так называемого аллонжа. Асбестовое волокно или вата закладываются или в сухом виде, или смоченные каким-либо поглощающим аэрозоль раствором. Аллонж—это стеклянный трубкообразный прибор, имеющий длину 20 см, диаметр 2 см и кончающийся на обоих концах сужениями, служащими местом соединения аллонжа при помощи каучуковой трубки с другими приборами (рис. 39).

Как при работе с поглотительными приборами, содержащими жидкие поглощающие среды, так и при работе с аллонжами, в цепь поглотительной установки никогда не включают один прибор. Всегда к первому поглотителю присоединяют еще один или два таких же поглотителя, служащих дополнительными, контрольными.

Для отбора проб воздуха служат также 1—2-литровые бутылки, снабженные резиновой пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена длинная стеклянная трубка, доходящая до дна бутылки, в другое—короткая, кончающаяся в нижней части ее горла. Исследуемый воздух в такие бутылки забирается или сухим способом—путем продувания через совершенно сухую и пустую бутылку десятикратного (для полного обмена) объема исследуемого воздуха при помощи засасывающего аппарата,—или же мокрым способом.

Техника отбора мокрым способом заключается в следующем. Перед отбором бутылку наполняют насыщенным соевым раствором (хлористого натрия). В месте отбора бутылку опрокидывают над каким-нибудь сосудом, например, ведром, и после этого открывают наружные отверстия ее трубок. При этом соевый раствор вытекает через короткую трубку бутылки, и, благодаря образующемуся разрежению, в нее через длинную трубку будет поступать исследуемый воздух в объеме, равном вытекшему раствору.

Для отбора проб воздуха употребляются также газовые пипетки вместимостью от 0,1 до 1 л. Отбор проб при помощи пипеток воздуха осуществляется точно так же сухим или мокрым способом.



В одних случаях в эти приборы после забора пробы вводится поглотительная жидкая среда, с которой реагирует вредная примесь взятого на исследование воздуха.

В других случаях приборы, доставленные в лабораторию, освобождаются от забранного воздуха продуванием через них чистого воздуха в десятикратном объеме непосредственно в аппарат, предназначенный для анализа имеющейся вредной примеси.

После отбора мокрым способом исследуемый воздух вытесняется из бутылки исключительно путем заполнения бутылки насыщенным солевым раствором. При этом вытесняемый воздух также направляется в аппарат, предназначенный для анализа имеющейся вредной примеси.

Наружные отверстия всех без исключения вышеупомянутых поглотительных приборов после отбора проб воздуха закрываются и в таком виде они сохраняются до анализа взятой в них вредной примеси.

Бутылный или пипеточный способ отбора проб со взятием малых порций исследуемого воздуха годен лишь в тех случаях, когда вредная примесь имеется в воздухе в значительном количестве или же когда для данной примеси, находящейся в умеренных концентрациях в воздухе, имеется особо чувствительный и точный метод ее химического количественного определения.

#### *Аппараты, засасывающие исследуемый воздух*

**Аспираторы.** Парными аспираторами называются две совершенно одинаковые бутылки, емкостью до 10 л каждая, градуированные с точностью до 0,25 л. Каждая бутылка закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляется стеклянная трубка, доходящая до самого дна бутылки, в другое—короткая стеклянная трубка, доходящая лишь до нижнего конца ее горла. Обе трубки вне бутылки изогнуты под прямым углом и обращены своими отверстиями в диаметрально противоположные стороны.

Такие две бутылки-аспираторы соединяются двуметровым каучуковым шлангом, надетым на наружные изогнутые концы их длинных стеклянных трубок. Для того чтобы можно было работать аспираторами, в один из них наливают воду несколько выше самой верхней градуировочной черты (нуля) и ставят эту бутылку наверх, например, на стол. Другую бутылку без воды ставят вниз, например, на пол. Затем в короткую трубку верхней бутылки вдувают воздух. При этом вода в ней поднимется по длинной трубке, перейдет в шланг, а из него через длинную же стеклянную трубку в нижнюю бутылку. Благодаря образующемуся сифону вода будет переливаться из верхней бутылки в нижнюю до тех пор, пока не закроют зажим на соединяющем бутылки каучуке. Воде дают стечь—в нижнюю бутылку до самой нижней градуировочной черты этой бутылки. После этого зажим закрывают. В верхней бутылке воду уравнивают с самой верхней градуировочной чертой (нулем), не нарушая сифона. Когда все, например, 5 или 10 л воды из верхней бутылки стекут в нижнюю и одновременно с этим через поглотительные приборы пройдет 5 или



10 л исследуемого воздуха, бутылки меняют местами и продолжают работу, присоединив к верхней бутылки (бывшей нижней) те же поглотительные приборы.

Итак, аспираторы одновременно служат и как засасывающие воздух аппараты, и как измеряющие его объем, протянутый через поглотительные приборы. Для регулировки скорости оттока воды из верхней бутылки в нижнюю, что является главным мерилем скорости тока исследуемого воздуха через поглотительные приборы, служит зажим Гофмана на планге, соединяющей бутылки. Хорошей скоростью работы аспираторов, полностью нагруженных поглотительными приборами с поглощающими средами, считается примерно 60 л в час.

**Пылесосы.** При необходимости просасывать воздух с большей скоростью, а именно порядка 300—600 л в час, пользуются пылесосом, приводимым в движение электромотором. При пользовании пылесосами объем протянутого через поглотительные приборы воздуха учитывается или газовым счетчиком, или реометром, включаемым в цепь поглотительной системы между поглотительными приборами и пылесосом.

### ОКИСЬ УГЛЕРОДА (СО)

Вследствие фиксации окиси углерода гемоглобином крови образованием *карбоксигемоглобина* окись углерода не только в частях трупа открывают без изолирования, но даже и самое ее изолирование из воздуха производится путем поглощения раствором крови (например, бычьей).

#### Открытие окиси углерода в крови

##### *Спектроскопическое исследование*

Кровь<sup>1</sup> разбавляют водой до тех пор, пока не будут видны при спектроскопическом исследовании<sup>2</sup> две полосы поглощения в желтой и зеленой частях спектра, между линиями Фраунгофера D и F (рис. 40, спектр 1).

В случае нормальной крови эти линии соответствуют *оксигемоглобину*. При добавлении к жидкости *свежеприготовленного бесцветного сернистого аммония* происходит восстановление оксигемоглобина в редуцированный гемоглобин, и, спустя некоторое время, вместо двух полос поглощения появляется одна более широкая полоса, лежащая между двумя ранее бывшими полосами (рис. 40, спектр 2).

При спектроскопическом исследовании крови, содержащей окись углерода, также видны две полосы поглощения, принадлежащие *карбоксигемоглобину*; при сравнении со спектром оксигемоглобина оказывается, что эти полосы по своему расположению не вполне совпадают с полосами оксигемоглобина (рис. 40, спектр 3).

<sup>1</sup> При исследовании частей трупа, когда выделенная кровь не прислана, выжимают ее из присланных частей печени. Для получения *нормальной* крови для сравнения берут бычью печень и отжимают из нее кровь, разводят водой и взбалтывают с воздухом, чтобы образовался спектр оксигемоглобина.

<sup>2</sup> Для этого очень удобны ручные спектроскопы.



Добавление сернистого аммония не вызывает восстановления, исчезновения *двух* полос карбоксигемоглобина: они сохраняются.

При отравлениях не происходит полного насыщения крови окисью углерода: смерть наступает ранее, чем это произойдет. Поэтому в крови трупа, наряду с карбоксигемоглобином, имеется некоторое количество оксигемоглобина: по добавлении сернистого аммония, при сохранившихся *двух* полосах карбоксигемоглобина, между ними появляется большее или меньшее затемнение — полоса восстановленного гемоглобина<sup>1</sup>.

#### Химическое исследование

1. Испытуемую кровь и параллельно с ней нормальную кровь (из бычьей печени) разбавляют водой (например, 2—5 см<sup>3</sup> крови смешивают с 100 см<sup>3</sup> воды). При этом кровь, содержащая карбоксигемоглобин, имеет **ярко-красный цвет**.

Нормальная кровь приобретает более или менее выраженный буроватый оттенок.

2. К разбавленным пробам (1 : 100) испытуемой и нормальной крови прибавляют равный объем 30% раствора едкого натра: нормальная кровь принимает зеленовато-черную окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

3. К разбавленным пробам (1 : 4) испытуемой и нормальной крови прибавляют приблизительно три объема 1% раствора танина и взбалтывают: нормальная кровь принимает серую окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовый цвет.

4. К разбавленным пробам (5 : 100) нормальной и испытуемой крови прибавляют равные объемы 20% раствора железистосинеродистого калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  и 2 см<sup>3</sup> разведенной (1 : 2) уксусной кислоты: нормальная кровь буреет, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

5. Нормальная кровь, смешанная с 5 частями свинцового уксуса (раствора основного уксуснокислого свинца), принимает грязно-зеленое окрашивание, кровь с окисью углерода сохраняет свой цвет.

6. Нормальная кровь по разбавлении *формалином*<sup>2</sup> спустя короткое время принимает грязнобурю окраску, кровь с окисью углерода

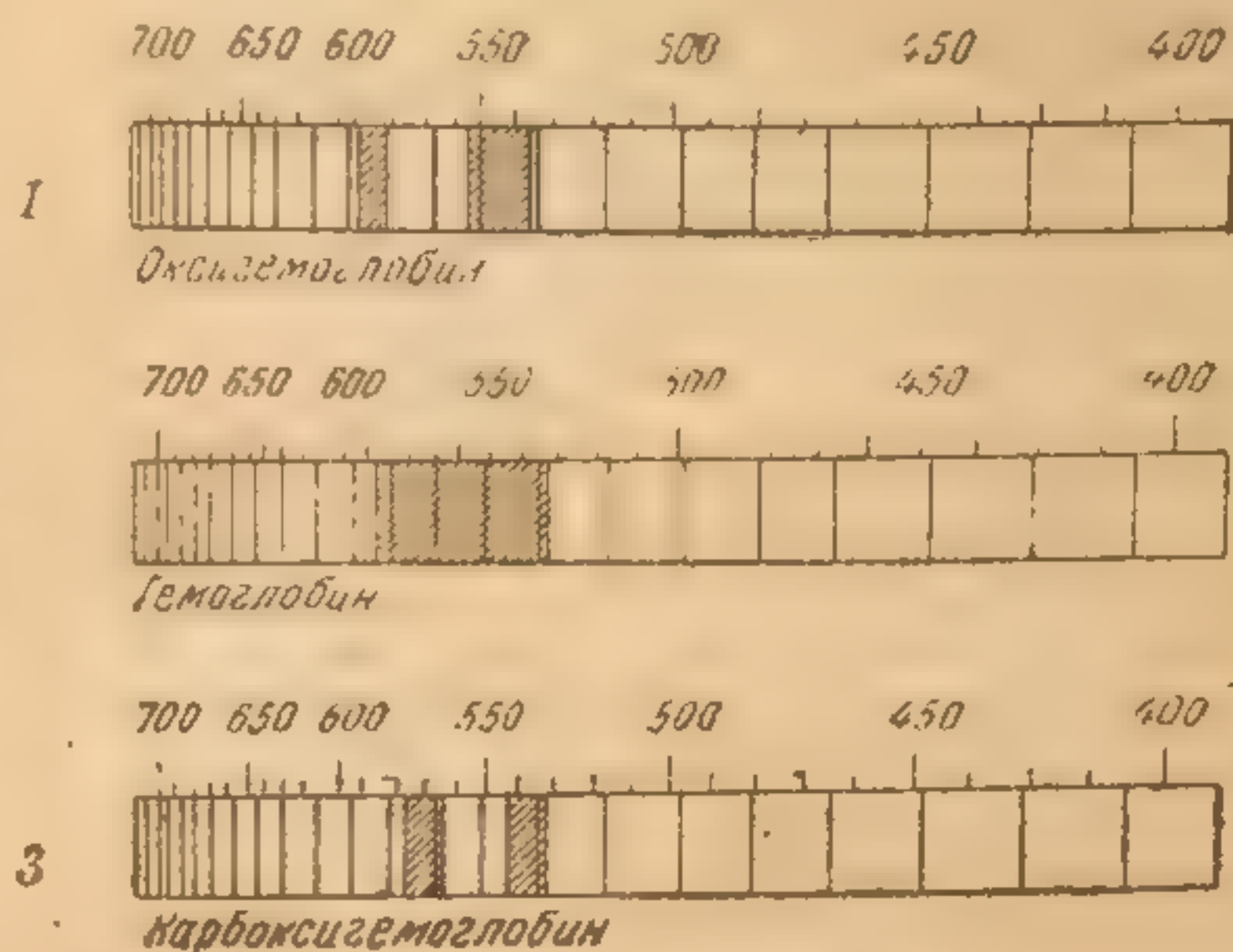


Рис. 40. Спектры поглощения пигментов крови.

<sup>1</sup> Всегда производят параллельно исследования нормальной крови (например, взятой из бычьей печени).

<sup>2</sup> H. Liebmann, Chem. Zbl., 1, 452, 1917.



да сохраняет свой красный цвет в течение нескольких недель (способ сохранения).

Все перечисленные реакции можно производить, смочив разведенной кровью белую фильтровальную бумагу, а затем нанося на нее реактивы.

Все эти испытания уступают по чувствительности спектроскопическому методу.

Для проверки может быть применено вытеснение окиси углерода из крови током воздуха:



и поглощение снова разведенной нормальной кровью.

Медленное пропускание производится в течение 3—4 часов.

Между склянками Дрекслея, содержащими кровь с окисью углерода и нормальную кровь, ставятся склянки Тищенко с суспензией гидрата закиси железа для поглощения избытка кислорода<sup>1</sup>.

Такое же вытеснение применяется и для количественного определения окиси углерода в крови.

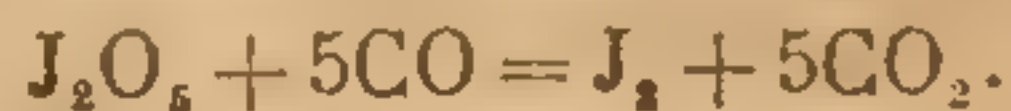
#### Открытие окиси углерода в воздухе

Для открытия окиси углерода в воздухе может служить поглощение ее из воздуха бычьей кровью и дальнейшее исследование этой крови.

20 л воздуха просасывают при помощи aspirатора сначала через ряд склянок Тищенко с суспензией гидрата закиси железа, затем через 5 см<sup>3</sup> разведенной бычьей крови. Обработанную таким образом кровь исследуют спектроскопически и химически, сравнивая с нормальной кровью.

#### Количественное определение окиси углерода в воздухе<sup>2</sup>

Метод основан на окислении окиси углерода подноватым ангидридом и определении образовавшегося угольного ангидрида микрометодом Реберга. Реакция протекает по уравнению:



**Аппаратура** (рис. 41). 1. Бутыль на 1—2 л, в горло которой вставлена пробка с двумя стеклянными трубками; одна длинная, достигающая почти до дна, другая короткая (для забора проб) (рис. 41, 1).

<sup>1</sup> Приготавливают раствор железного купороса ( $\text{FeSO}_4$ ) на свежеспрокипяченной воде и такой же раствор едкого натра. Оба раствора смешивают в склянках Тищенко, причем образуется полужидкая масса. Через эти склянки и пропускается воздух по вытеснении им окиси углерода (поглощается избыток кислорода).

Щелочный раствор пирогаллола не может здесь быть применен, так как он сам образует некоторое количество окиси углерода.

Вместо суспензии гидрата закиси железа по М. Никлу (Chem. Zbl., 1, 2854, 1927) для поглощения кислорода можно пользоваться раствором гидросернистого натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ).

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит Б. И. Миндлинной.



2. Аппарат (рис. 41, 2), состоящий из: а) электрической печи с реостатом (3), б) пяти стеклянных U-образных трубок (4), в) трех колонок Фрезениуса, г) ртутного манометра (5), д) поглотителя Петри (6), е) тройника (7).

Перечисленные части монтированы на деревянной доске следующим образом. На задней стороне доски укрепляют три колонки Фрезениуса. Первая колонка, в которую прежде всего поступает исследуемый воздух, заполняется немзой, смоченной концентрированной серной кислотой. Вторая и третья колонки заполняются кусочками едкого натра и небольшим количеством силикагеля. На лицевой стороне доски слева укрепляется ртутный манометр, показывающий давление, под которым поступает исследуемый воздух в аппарат. Манометр при помощи тройника соединен с колонкой

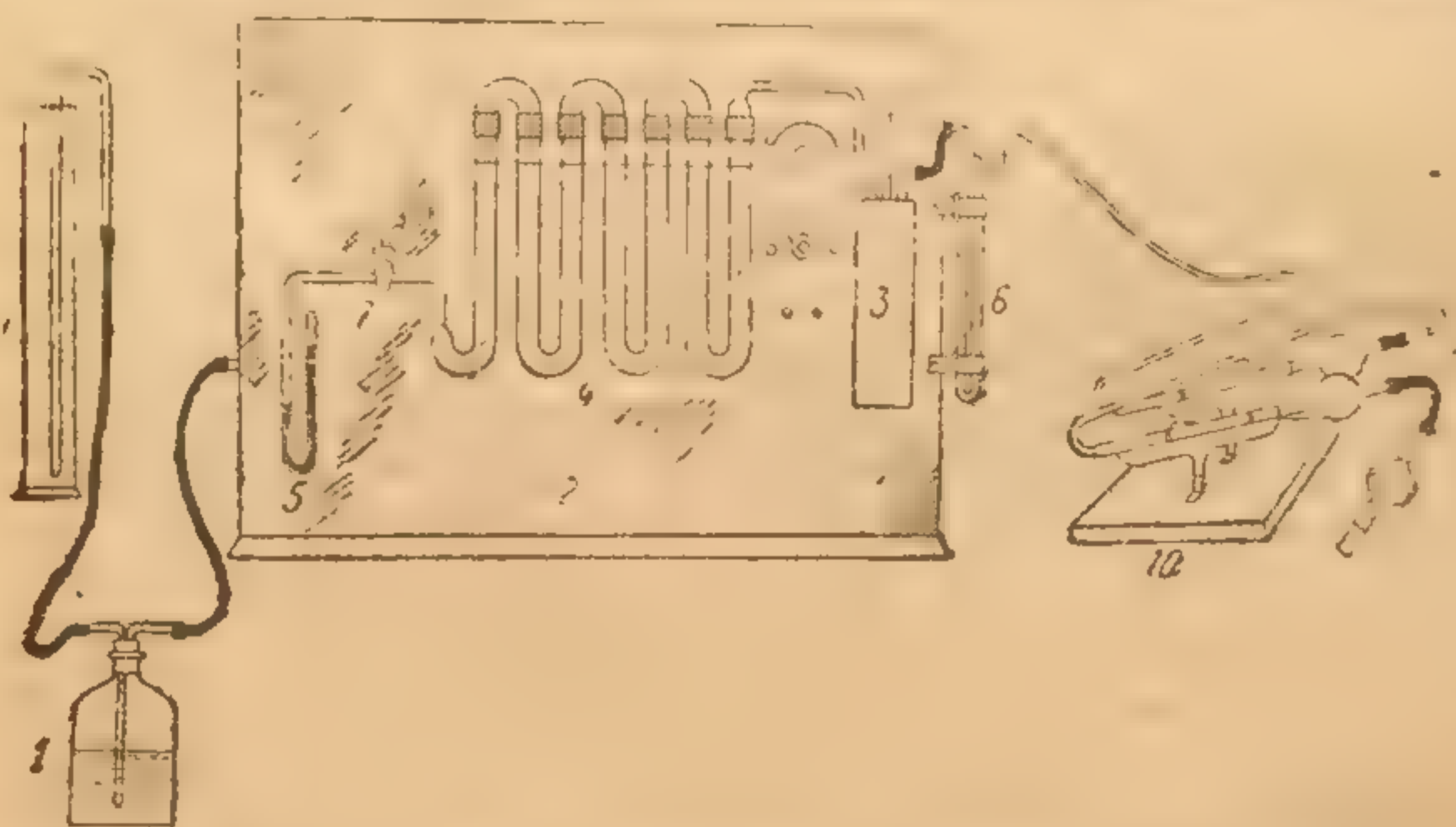


Рис. 41. Установка для количественного определения окиси углерода в воздухе.

Фрезениуса, помещенной на задней стороне доски, и части очистительной системы, расположенной на лицевой стороне.

Очистительная система заполняется следующим образом: первые две трубки заполняются небольшими кусочками едкого натра, третья—силикагелем и четвертая—едким натром. Воздух, очищенный от влаги, кислот, щелочей и углеводородов, поступает в U-образную трубку, заполненную подноватым ангидридом попеременно со стеклянной ватой; в этой трубке происходит окисление окиси углерода до угольного ангидрида. Трубку с подноватым ангидридом помещают в электрическую печь, изготовленную из огнеупорной глины, и нагревают до  $140-150^{\circ}$ . Нагрев этой печи регулируют движковым реостатом. Выделяющийся под улавливается металлической ртутью, помещенной в поглотитель Петри.

Все трубки соединяются между собой каучуком встык.

Аппарат проверяют на герметичность. Для этого длинную трубку бутылки присоединяют с помощью каучуковой трубки к сифону, помещенному в мерный цилиндр с водой. Этот цилиндр укрепляется



неподвижно на полке. Открыв зажим на каучуке сифона и зажим на каучуке длинной трубки бутылки, дают возможность войти в бутылку некоторой части воды. Этим самым создают давление. Если бутылка герметична, вода установится на определенном уровне. Далее, короткую трубку бутылки присоединяют к аппарату, открывают остальные зажимы, за исключением последнего, находящегося на каучуке между поглотителем со ртутью и эпруветками. В бутылку будет поступать вода; она установится на определенном уровне только в том случае, если аппарат герметичен. Если вода не устанавливается на определенном уровне, аппарат не герметичен; неплотности необходимо установить последовательным включением отдельных частей аппарата.

3. Микробюретка Реберга, укрепленная на деревянном штативе. С правой стороны штатива помещен резервуар с пипеткой на 2 см<sup>3</sup> для раствора едкого барита. В верхний, несколько суженный конец резервуара плотно вставляется каучуковая трубка со стеклянной трубкой, доходящей до дна. Выступающий конец трубки снабжен краном и соединен с сифоном, идущим к 2—3-литровой бутылке с баритом. Бутылку с баритом устанавливается на полке или укрепляется на штативе Бунзена.

На короткую трубку бутылки надевают трубку с натронной известью для предохранения барита от углекислоты воздуха. Свободный конец пипетки также закрывают трубкой с натронной известью.

Микробюретка Реберга представляет собой толстостенную капиллярную трубку объемом в 0,07—0,08 см<sup>3</sup> с делениями на 0,0003—0,0004 см<sup>3</sup>. Позади капилляра на штативе помещается шкала из молочного стекла, по которой ведется отсчет. Нижний конец микробюретки расширен и наполнен ртутью. Расширение вмазано в металлическую оправу, внутри которой ходит винт. Верхний конец капилляра изогнут и имеет форму буквы Г. Вращая винт по часовой стрелке, заполняют ртутью всю бюретку. Поворотом винта против часовой стрелки засасывают до нулевого деления кислоту, поднесенную к кончику бюретки.

Калибрование микробюретки производится следующим образом. Ртуть, имеющуюся в бюретке, вытесняют почти до самого конца капилляра, оставив пузырек воздуха. Вставив конец этого капилляра в ртуть, находящуюся в бюксе, засасывают ее до нулевого деления. Обратным вращением винта вытесняют ртуть в объеме 200 делений в чистую взвешенную бюксу. Закрыв бюксу крышкой, производят взвешивание на аналитических весах. Эту операцию повторяют несколько раз. Из нескольких взвешиваний определяют средний вес ртути.

Объем одного деления микробюретки вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a}{d \cdot 200}$$

где  $x$  — объем одного деления микробюретки, выраженный в кубических сантиметрах;

$a$  — средний вес ртути;

200  
Мо  
трации  
микро  
4. У  
закрыт  
для тру  
слоты),  
для на  
на 0,01  
известь  
Бокова  
Затвор  
тройни  
также  
5. М  
2 см<sup>3</sup>, с  
концом.  
соедине  
микро  
винта гр  
расширя  
ретки, по  
6. Оч  
инуса. П  
воздух, и  
кислотой  
растворо  
можно на  
соединяю  
неподвиж  
ненной по  
нено к ни  
стоит вып  
наполнен  
мом.  
7. Пог  
8. Мер  
9. Подс  
10. Соо  
11. За  
бусы или  
12. Кап  
Реакти  
и/250 или и/3  
3) и/10 раст  
При пол  
барита, 2)  
18 Судебная



$d$  — удельный вес ртути при данной температуре;  
200 — количество делений микробюретки.

Можно также пользоваться микробюреткой Шилова. При наличии концентрации окиси углерода свыше 0,2 мг в 1 л воздуха необходимо пользоваться микробюреткой Шилова и установкой для  $n/_{50}$  раствора барита.

4. Установка для  $n/_{50}$  раствора едкого барита состоит из бутылки, закрытой каучуковой пробкой с двумя отверстиями. Одно служит для трубки с натронной известью (для защиты раствора от углекислоты), другое — для сифона, соединяющего раствор с пипеткой для наполнения поглотителей. Пипетка берется на 2 см<sup>3</sup> с делениями на 0,01 см<sup>3</sup>. Верхний конец ее защищается трубкой с натронной известью, к нижнему при помощи каучука присоединяют тройник. Боковая трубка его присоединена к сифону бутылки с баритом. Затвором служит бусинка или зажим Мора. К нижнему концу тройника присоединена трубочка с оттянутым концом, на котором также имеется бусинка или зажим Мора.

5. Микробюретка Шилова, представляющая собой пипетку на 2 см<sup>3</sup>, с делениями на 0,01 см<sup>3</sup>, с оттянутым в капилляр нижним концом. Верхняя часть пипетки при помощи узкого каучука присоединена к резиновой груше. Грушу помещают между пластинкой микровинта и деревянной подставкой. Сдавливая ввинчиванием винта грушу, вытесняют из нее воздух. Обратным движением винта расширяют грушу, и жидкость из сосуда, поднесенная к концу бюретки, поднимается вверх.

6. Очистительная система, состоящая из трех колонок Фрезениуса. Первая колонка, в которую в первую очередь поступает воздух, наполнена пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой, вторая и третья наполнены пемзой, смоченной 40% раствором едкого кали или едкого натра. Вторую и третью колонку можно наполнять также кусочками едкого натра. Все три колонки соединяют между собой встык каучуковой трубкой и прикрепляют неподвижно к деревянной доске. Нижнее отверстие колонки, наполненной пемзой и серной кислотой, при помощи каучука присоединено к нижней пустой бутылки аспиратора. Вторая бутылка с водой стоит выше и создает напор воздуха. К отверстию третьей колонки, наполненной щелочью, присоединен капиллярный каучук с зажимом.

7. Поглотители Реберга (эпруветки) (рис. 37, 8).

8. Мерный литровый цилиндр (рис. 37, 9).

9. Подставка для эпруветок (рис. 37, 10).

10. Соединительные трубки.

11. Зажим Гофмана, каучук разного диаметра, стеклянные бусы или палочки.

12. Капельница.

Реактивы при пользовании микробюреткой Реберга: 1) примерно  $n/_{250}$  или  $n/_{300}$  раствор едкого барита, 2)  $n/_{10}$  раствор соляной кислоты, 3)  $n/_{10}$  раствор соды, 4) 1% раствор фенолфталеина.

При пользовании микробюреткой Шилова: 1)  $n/_{50}$  раствор едкого барита, 2)  $n/_{50}$  раствор соляной кислоты.



**Приготовление  $N/_{50}$  раствора едкого барита и установление титра.** Едкий барит готовят не точно из  $N/_{10}$  раствора. Берут 20 г едкого барита и 10 г хлористого бария на 1 л воды. Целесообразно сразу приготовить 4—5 л. Барит растворяют в дистиллированной воде, время от времени взбалтывают и оставляют на сутки. На следующий день разбавляют часть барита дистиллированной водой, предварительно прокипяченной в течение 1—1½ часов, и переливают в специально смонтированную бутылку.

На следующий день после отстаивания раствора устанавливают его титр. В качестве исходного раствора для установления титра барита применяют  $N/_{50}$  раствор янтарной кислоты или  $N/_{50}$  раствор щавелевой кислоты. Титр барита устанавливают в двух поглотителях Реберга. Перед наполнением баритом поглотители продувают в течение одной минуты током воздуха, лишенного углекислоты, для чего их присоединяют к капиллярному каучуку очистительной системы. Поглотитель ставят вертикально под кончик пипетки, наполненной баритом, под током воздуха вносят одну каплю фенолфталеина и спускают 2 см³ барита. Ток воздуха следует регулировать так, чтобы жидкость не разбрызгивалась и не попадала в расширенную часть поглотителя. Сначала наполняют один поглотитель, затем на широкий конец его надевают соединительную трубку и соединяют с капиллярной трубкой второго поглотителя. Не прекращая тока воздуха, наполняют также баритом второй поглотитель. Широкий конец второго поглотителя из предосторожности защищают трубкой с натронной известью. Далее в сухую шилевскую бюретку набирают 2 см³ исходного  $N/_{50}$  раствора янтарной или щавелевой кислоты и титруют, начиная со второго поглотителя, в токе воздуха, лишенного углекислоты. Конец титрования (обесцвечивания) наблюдают на белом фоне в шарике поглотителя. По окончании титрования кончик бюретки обтирают кусочком фильтровальной бумаги.

По титру барита устанавливают точно так же титр  $N/_{50}$  раствора соляной кислоты, по которой ведут расчет угольного ангидрида.

$N/_{250}$  или  $N/_{300}$  растворы едкого барита готовят из  $N/_{10}$  раствора, установив ориентировочно его поправку. Для этого берут осторожно (чтобы не замутить) пипеткой 5 см³ раствора и оттитровывают быстро раствором соляной кислоты в присутствии индикатора—фенолфталеина. Разбавлением раствор барита готовят такой нормальности, чтобы 2 см³ его можно было бы оттитровать  $N/_{10}$  раствором соляной кислоты в объеме 180—190 делений микробюретки Реберга.

Необходимую нормальность барита вычисляют по формуле:

$$x = \frac{v \cdot 0,1 \cdot K}{2},$$

где  $x$ —нормальность барита;

$v$ —объем 180 или 190 делений микробюретки, выраженный в кубических сантиметрах;

0,1—нормальность соляной кислоты;

$K$ —поправка для кислоты;

2—количество кубических сантиметров едкого барита.

Разд  
необход  
чтобы 2  
ний ми  
по котор  
как об  
Приго  
приготов  
разных  
в электр  
ника пр  
доводят  
трубки ч  
не перест  
Получ  
носят в ф  
ной водой  
баню и по  
в результ  
ангидрида  
вперемеж  
Далее, эт  
углерода  
1 часа пр

Отбор  
предварит  
На произ  
доверху,  
бутылку исс  
короткими  
виде забра  
некоторое  
забирать в  
резиновой  
больше од

Темпера  
140—150°.  
ту (см. раз  
систему пр  
поглотителя  
В том случ  
обесцвечива  
прекращают  
объем и отъ  
18\*



Разделив первоначальную нормальность барита (0,1*N*) на необходимую (*x*), узнаем, во сколько раз необходимо его разбавить, чтобы 2 см<sup>3</sup> его можно было оттитровать в пределах указанных делений микробюретки. Точный титр  $\frac{1}{10}$  раствора соляной кислоты, по которой ведут расчет количества окиси углерода, устанавливают как обычно (например, по соде).

*Приготовление подноватого ангидрида.* Подноватый ангидрид готовят из подноватой кислоты. Для этого несколько U-образных трубок заполняют подноватой кислотой, помещают в электропечь с ячейками для каждой трубки и при помощи тройника присоединяют к очистительной системе. Температуру печи доводят до 250° и в течение одного-двух рабочих дней продувают трубки чистым сухим воздухом до тех пор, пока на стенках трубок не перестанет выделяться влага.

Полученный таким образом порошкообразный ангидрид переносят в фарфоровую чашечку и слегка увлажняют дистиллированной водой, превратив его в кашицу. Чашечку помещают на водяную баню и по мере выпаривания воды помешивают стеклянной палочкой, в результате чего образуются гранулированные кусочки подноватого ангидрида. Гранулированный J<sub>2</sub>O<sub>8</sub> помещают в U-образную трубку попеременно со стеклянной ватой во избежание закупорки в трубке. Далее, эту трубку включают в аппарат для определения окиси углерода и через всю систему продувают чистый воздух в течение 1 часа при температуре печи 200°.

### Отбор проб

Отбор проб воздуха производится в 1—2-литровые бутылки, предварительно смонтированные и проверенные на герметичность. На производстве бутылку при помощи воронки заполняют водой доверху, затем путем постепенного выливания воды заполняют бутылку исследуемым воздухом. Стеклянные трубки бутылки закрывают короткими каучуками с бусами и винтовыми зажимами. В таком виде забранная проба воздуха доставляется в лабораторию и может некоторое время сохраняться (не дольше 5 дней). Удобно пробы забирать в футбольные камеры, накачивая в них воздух при помощи резиновой груши, но в этом случае проба может сохраняться не больше одного дня.

### Ход определения

Температуру в печи с подноватым ангидридом доводят до 140—150°. Бутылку с исследуемым воздухом присоединяют к аппарату (см. раздел «Проверка герметичности аппарата») и через всю систему пропускают в течение 45 минут 500 см<sup>3</sup> воздуха в два поглотителя Реберга, в которые налито по 2 см<sup>3</sup> едкого барита. В том случае, если барит в первом поглотителе начинает заметно обесцвечиваться и начинает выпадать осадок, пропускание воздуха прекращают, закрывают все зажимы, отмечают пропущенный объем и отъединяют бутылку.



Затем аппарат присоединяют к очистительной системе и начинают продувать его в течение получаса очищенным воздухом в десятикратном объеме по отношению к пропущенному (анализируемому) воздуху. Вначале продувают медленно, а затем быстро. При больших концентрациях окиси углерода порядка 0,5 мг и больше после первого продувания необходимо к аппарату присоединить другие два поглотителя с едким баритом и снова продувать. Если после второй продувки получится отклонение от титра аппарата (см. ниже), необходимо эту разницу прибавить к первому определению.

До выполнения анализа необходимо установить титр аппарата. Операция эта совершенно аналогична описанному ходу анализа, но для ее проведения пользуются чистым, заведомо свободным от окиси углерода наружным воздухом. Титр барита всегда получается несколько ниже, чем при непосредственном титровании его. Это снижение не должно превышать 2—3 делений микробюретки Реберга. Если титр аппарата изменяется сильно, необходимо его продуть чистым воздухом. Поглотители после употребления тщательно промывают водой и сушат. При образовании белого осадка на стенках поглотителей последние промывают сначала слабой соляной кислотой, споласкивают водой и пропаривают.

Приступая к работе, перед наполнением поглотителей необходимо спустить оставшийся в пипетке барит и промыть пипетку баритом раза два-три. Бюретку для соляной кислоты следует несколько раз промыть соляной кислотой.

При работе с микробюреткой Реберга вычисление результатов анализа производится по формуле:

$$X = \frac{(A_1 - A) \cdot F \cdot 1,4 \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где  $X$  — количество миллиграммов  $\text{CO}$  в 1 л воздуха;

$A_1$  — титр аппарата (число делений соляной кислоты, ушедших на титрование барита холостой пробы);

$A$  — число делений соляной кислоты, ушедших на титрование барита испытуемой пробы;

$F$  — объем одного деления микробюретки Реберга;

1,4 — количество миллиграммов  $\text{CO}$ , эквивалентное 1 см<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  раствора соляной кислоты;

$K$  — поправка для  $\frac{n}{10}$  раствора кислоты;

$V$  — объем пропущенного воздуха.

При работе с микробюреткой Шилова вычисление результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{(A_1 - A) \cdot 1,4 \cdot K \cdot 1000}{V}.$$

При титровании из микробюретки Реберга точность составляет одно-два деления, что в переводе на  $\text{CO}$  соответствует 0,001—0,002 мг

в 1 л воздуха  
составляет 1

Отравлен  
печей, чугу  
окись углеро  
утюги—обык  
домашнем бы  
ного рода ш

Образован  
продукта вос  
его через рас  
доминных пе  
профессионал

Но наибо  
содержащейся  
труб, пролож  
охлаждении п  
жилые дома. I  
ного газа дела  
ние, занятое л

Опыты на  
ядовитым при

Утечка свет  
тельно часто

Особенно о

при действи

в котором соде

При разлож

лерийских сна

<sup>1</sup> Колориметр

на разнице в дейст

рови нормальной

жащей окиси углер

ers and W. P. Van

Fred. Cook. Ind. a

Представляет

R. D. Polis, L. B.

gation, 3785, 13 (1

определения по об

на реактив, содер

и ацетон.

<sup>2</sup> В табачном

<sup>3</sup> См. S. Katz, I

oxydvergiftungen. V

17, 108.

<sup>4</sup> При работе

ров и т. д.

<sup>5</sup> В Москве нео

светильным газом.



в 1 л воздуха. Вместе с другими неточностями определения ошибка составляет несколько большую величину—до 0,005 мг <sup>1</sup>.

### Токсикологическое значение

Отравления окисью углерода чрезвычайно часты. Раннее закрытие печей, чугунные печи, пропускающие в накаливаемом состоянии окись углерода, каминные, снабженные вьюшками, жаровни, угольные утюги—обыкновенные источники отравлений окисью углерода в домашнем быту <sup>2</sup>. Утюги могут быть причиной отравлений в различного рода швейных мастерских, прачечных и т. д.

Образование окиси углерода как неполного продукта сгорания <sup>3</sup>, продукта восстановления угольного ангидрида при прохождении его через раскаленный уголь ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ ), что имеет место в доменных печах, в литейных мастерских и т. д., может повлечь профессиональные отравления <sup>4</sup>.

Но наиболее часто происходят отравления окисью углерода, содержащейся в светильном газе. Часто при порче газопроводных труб, проложенных в земле, особенно зимой, при неравномерном охлаждении почвы, светильный газ диффундирует через почву в жилые дома. Поглощение почвой пахучих составных частей светильного газа делает возможным незаметное поступление его в помещение, занятое людьми <sup>5</sup>.

Опыты на животных показывают, что воздух делается очень ядовитым при содержании 0,07—0,08% окиси углерода.

Утечка светильного газа в промышленных предприятиях сравнительно часто вызывает профессиональные отравления.

Особенно опасен так называемый «водяной газ», получаемый при действии перегретого пара на уголь ( $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ), в котором содержание CO доходит до 50%.

При разложении нитроксилина, что имеет место при взрыве артиллерийских снарядов, мин во время войны и при горных работах

<sup>1</sup> Колориметрический метод определения окиси углерода, основанный на разнице в действии малых количеств смеси пирогаллола и танина на растворы крови нормальной (например, крови быка, птиц) и на растворы крови, содержащей окись углерода. Метод принят в качестве стандарта в США. См. R. R. Saunders and W. P. Vant Bur. Mines, Tech. Paper, 373 (1927). Видоизменение метода: Fred. Cook. Ind. and Eng. Chemistry, Anal. ser., 12, 661 (1940).

Представляет интерес, но требует тщательной проверки, предложение R. D. Polis, L. B. Berger and H. H. Schrenk [U. S. Bur. Mines. Rept. of Investigation, 3785, 13 (1944), Chem. Abstr., v. 39, p. 1369 (1945)] колориметрического определения по образованию молибденовой сини при действии окиси углерода на реактив, содержащий хлористый палладий, фосфомолибденовую кислоту и ацетон.

<sup>2</sup> В табачном дыме находятся значительные количества окиси углерода.

<sup>3</sup> См. S. Katz, Ind. a. Ingin chem., 17, 555; Peubner, Die gewerbliche Kohlenoxydvergiftungen. Verlag Chemie, 1926; M. K. Mayers, Amer. Journ. Publ. Health, 17, 108.

<sup>4</sup> При работе различного рода моторов: дизелей, автомобильных моторов и т. д.

<sup>5</sup> В Москве неоднократно наблюдались случаи подобного рода отравлений светильным газом.



в мирное время и т. д., образуется газ, содержащий 30% окиси углерода, что может повлечь массовые отравления.

В связи с развитием автомобильного движения необходимо считаться с поступлением в воздух городов значительных количеств окиси углерода. В литературе приводятся данные об отравлениях на улицах городов США с большим движением.

В трупе окись углерода была доказана спустя 122 дня после смерти (смерть последовала в атмосфере светильного газа). В других случаях СО не удавалось открыть спустя 25—40 часов (у детей)<sup>1</sup>. Лайна<sup>2</sup> приводит случай нахождения СО в трупе спустя 210 дней после смерти. О том же свидетельствует и П. Гейльман<sup>3</sup>.

## АЦЕТИЛЕН

### Открытие и количественное определение

Для открытия ацетилена в крови (при смертельных отравлениях<sup>4</sup>) его вытесняют током воздуха (лишенным кислорода пропусканием через ряд склянок с суспензией гидрата закиси железа, приготовленного из  $\text{FeSO}_4$  и водного аммиака) и поглощают аммиачным раствором соли закиси меди: при наличии ацетилена получается красноватый осадок или красное окрашивание (коллоидальный раствор) ацетиленистой меди  $(2\text{C}_2\text{Cu}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})^5$ .

Приготовление аммиачного раствора соли закиси меди. 1 г азотнокислой окиси меди растворяют в 75 см<sup>3</sup> прокипяченной воды, прибавляют 25 см<sup>3</sup> разведенного (10%) водного аммиака и прибавляют перед употреблением по каплям раствор 3 г солянокислого гидроксилamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) до обесцвечивания<sup>6</sup>.

### Определение ацетилена в воздухе<sup>7</sup>

Метод основан на образовании комплексной соли ( $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ) и на выделении азотной кислоты при действии ацетилена на спиртовой раствор азотнокислого серебра по реакции:



Реактивы. 1. Поглотительный раствор для ацетилена— $n/10$  спиртовой раствор азотнокислого серебра (соответствующая навеска азотнокислого серебра растворяется в возможно малом количестве дистиллированной воды, имеющей нейтральную реакцию на фенолфталеин и на метилрот, и доводится этиловым спиртом до метки).

2. 0,2% спиртовой раствор метилрота.

3. Стандартный раствор из  $\text{HNO}_3$ , 1 см<sup>3</sup> которого соответствует

<sup>1</sup> F. Wirthold, Dtschr. Zschr. f. ger. Med., 14, 135.

<sup>2</sup> St. Layna, Dtschr. Zschr. f. ger. Med., 21, 512.

<sup>3</sup> P. Heilmann, Dtsch. Zschr. f. ger. Med., 23, 215.

<sup>4</sup> Острое отравление ацетиленом см. J. Jacobi, Chem. Zbl., 1934, 1, 2158.

<sup>5</sup> Ср. Г. Ф. Черняков, Определение малых количеств ацетилена переводением в  $\text{C}_2\text{Cu}_2$ , Синтетический каучук, т. 5, № 2.

<sup>6</sup> Ср. I. Hossay von Nagi Hossay, Ber. der Dtschr. Chem. Ges., 32, 2698, 1899.

<sup>7</sup> Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.



0,013 мг  $C_2H_2$  (стандартный раствор готовится из  $n/10$  раствора точно оттитрованной азотной кислоты, 1 см<sup>3</sup> которой соответствует 1,3 мг  $C_2H_2$ ).

10 см<sup>3</sup> раствора  $HNO_3$  разводят прокипяченной водой нейтральной реакции до 1 л. 1 см<sup>3</sup> такого раствора соответствует 0,013 мг  $C_2H_2$ . Вместо 10 см<sup>3</sup>  $n/10$  раствора  $HNO_3$  можно взять такое количество ее, чтобы при разведении получился стандартный раствор с содержанием 0,010 мг (вместо 0,013 мг)  $C_2H_2$  в 1 см<sup>3</sup>.

4. Дистиллированная вода, лишенная кипячением  $CO_2$  и потому имеющая нейтральную реакцию на метилрот (необходимо также проверить воду на фенолфталеин: щелочная вода непригодна для колориметрического определения ацетилена).

**Забор проб.** Исследуемый воздух пропускается через 4 газовых поглотителя. В первый налит 10 см<sup>3</sup> 20% раствора хромового ангидрида ( $CrO_3$ ) для окисления и поглощения  $H_2S$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ , в остальных трех поглотителях содержится по 15 см<sup>3</sup>  $n/100$  спиртового раствора  $AgNO_3$ .

Воздух пропускается медленно, со скоростью 6 л в час (если простые газовые поглотители заменить поглотителями с шотовской пластинкой, то скорость можно увеличить до 10—12 л в час).

Литраж зависит от предполагаемых концентраций ацетилена в воздухе (не менее 2 л и не больше 30).

**Анализ.** Из каждого поглотителя (за исключением первого с раствором  $CrO_3$ ) берут по 5 см<sup>3</sup> жидкости и доливают до 10 см<sup>3</sup> кипяченой дистиллированной водой нейтральной реакции. Одновременно готовят стандартную шкалу. Стандартный раствор вносят в колориметрические пробирки в количествах от 0,1 (соответствует 0,0013 или 0,001 мг  $C_2H_2$ ) до 1 см<sup>3</sup> (соответствует 0,013 или 0,01 мг  $C_2H_2$ ) с интервалом в 0,3 см<sup>3</sup>. К стандартам приливают по 5 см<sup>3</sup> свежего поглотительного раствора и затем кипяченой дистиллированной водой нейтральной реакции доводят до 10 см<sup>3</sup>. Затем к пробам и стандартам прибавляют точно 1 каплю 0,2% раствора метилрота (в контрольную или нулевую пробирку вливают 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, 5 см<sup>3</sup> кипяченой дистиллированной воды и прибавляют каплю 0,2% раствора метилрота). Пробирки встряхивают и колориметрируют (окраска различная, изменяющаяся от желтой через оранжево-красную до розовой).

### Токсикологическое значение

Вследствие широкого применения ацетилена (получаемого разложением карбида кальция) при разного рода сварках некоторые количества его поступают в воздух; таким образом, создается возможность отравлений<sup>1</sup>. Сохранение карбида кальция без должной защиты от следов влаги может вести к поступлению его в воздух складов и т. д. Существуют указания, что ядовитость ацетилена значительно повышается от его загрязнений, среди которых на первом месте стоит фосфористый водород (стр. 37).

<sup>1</sup> Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 104.



Люринг<sup>1</sup> описывает два случая отравления ацетиленом вследствие приема внутрь карбида кальция.

## СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД ( $\text{SO}_2$ )<sup>2</sup>

### Токсикологическое значение

Сернистый ангидрид имеет широкое применение в технике. В связи с этим нужно считаться с возможностью отравления. Так, например, массовое отравление имело место при взрыве баллонов с жидким  $\text{SO}_2$  на дворе одной фабрики. Являясь исходным материалом для приготовления серной кислоты,  $\text{SO}_2$  при недостаточной работе органов охраны труда может вызвать профессиональные отравления. При горении каменного угля с большим количеством серы в воздух помещений поступает некоторое количество  $\text{SO}_2$ ; выделение  $\text{SO}_2$  может повлечь повреждение растительности в окрестностях фабрик и заводов, в связи с чем также возможны судебные процессы<sup>3</sup>. Соли сернистой кислоты ядовиты вследствие выделения в желудке сернистого ангидрида. Прибавление сернистой кислоты и ее солей для консервирования пищевых продуктов является вредным и недопустимым.

В связи с нахождением сернистой кислоты в виноградных винах вследствие окуривания (стерилизации) винных бочек, были установлены максимально допустимые количества  $\text{SO}_2$ . Имеет большое значение определение  $\text{SO}_2$  в пищевых продуктах, большое значение имеет в связи со сказанным и количественное его определение.

В труп сернистую кислоту открыть уже нельзя вследствие окисления в серную кислоту, соли которой являются составной частью организма.

Имеет большое значение количественное определение  $\text{SO}_2$  в воздухе рабочих помещений, первым признаком присутствия которого является своеобразный запах (запах горящей серы)<sup>4</sup>.

### Открытие и количественное определение

Открытие  $\text{SO}_2$  основано на поглощении его окислителями и констатировании образующейся при этом серной кислоты<sup>5</sup>. При исследовании различных объектов (внутренностей, копченого мяса, консервов и т. д.) их помещают в колбу, заткнутую пробкой с двумя трубками, одна из которых, доходящая до дна колбы, соединена с

<sup>1</sup> Lühring, Pharm. Zentralhalle, 61, 687, 1920.

<sup>2</sup> Точнее—сернистая кислота, так как  $\text{SO}_2$ , растворяясь в воде, дает  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

<sup>3</sup> Haselhoff u. Lindou, Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipzig, 1903; K. Leist, Archiv der Pharm., 249, 1901.

<sup>4</sup> По Леману (Arch. f. Hyg., 18, 180) раздражение дыхательных путей отмечается уже при содержании в воздухе от 0,0006 до 0,001 объемных процентов  $\text{SO}_2$ , а 0,003% уже могут вызвать отравление.

<sup>5</sup> При исследовании воздуха предварительно определяют, не содержит ли воздух паров серной кислоты (образующихся вследствие летучести серного ангидрида, дающего с влагой воздуха  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Для этого воздух пропускают через воду и жидкость испытывают на сульфат-ионы ( $\text{SO}_4$ ).

промышленной  
ангидрида  
ангидрида  
раствором  
Угольни

было счита

Для ка

часа) кипя

соляной ки

(ион  $\text{SO}_4$ ) и

Окислен

калия, берто

ток газа. П

а)  $\text{SO}_2 + \text{H}$

Ион сери

переводя их

дартными ра

Нефелом

Метод осн

взвеси при д

малые количе

Реактивы.

ветствует 0,1

лированной в

2. 5% раст

лированной со

3. 10% ра

4. 0,1 п ра

Растворы 2

лированная

сульфата.

Забор проб

воздуха со ско

диненные погл

вают по 15 см<sup>3</sup>

Исследования

по 5 см<sup>3</sup> поглоти

Приготовля

твора: в неско

кой количества

1. Понятно, чт

ридов.

2. Описание о

3. Нефелометри

см. В. Г. Гуревич

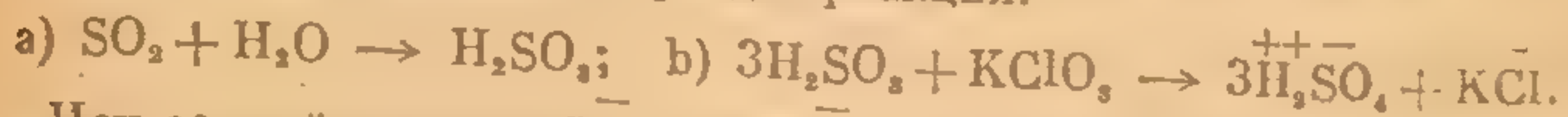


промышленной склянке аппарата Кнудена для получения сернистого ангидрида, другая—с приемниками для поглощения сернистого ангидрида. Последние представляют две склянки Држековского с раствором пода в присутствии подистого калия.

Угольный ангидрид пропускают медленно (так, чтобы можно было считать пузырьки).

Для качественного открытия по окончании пропускания (1—2 часа) кипячением удаляют оставшийся под, жидкость подкисляют соляной кислотой и осаждают образовавшуюся серную кислоту (ион  $\text{SO}_4$ ) хлористым барием при кипячении.

Окисление сернистого ангидрида удобнее производить хлоратом калия, бертолетовой солью; для этого в раствор  $\text{KClO}_3$ <sup>1</sup> пропускают ток газа. При наличии  $\text{SO}_2$  идет реакция:



Ион серной кислоты  $\text{SO}_4$  и ион  $\text{Cl}$  определяют нефелометрически переводя их соответственно в  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{AgCl}$ , в одинаковых со стандартными растворами условиях (см. ниже).

#### *Нефелометрическое определение сернистого ангидрида<sup>2,3</sup>*

Метод основан на окислении  $\text{SO}_2$  до сульфата и образовании взвеси при действии хлористого бария на растворы, содержащие малые количества иона сульфата.

**Реактивы.** 1. Стандартный раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,1 мг  $\text{SO}_2$ ; 0,0272 мг  $\text{K}_2\text{SO}_4$  растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

2. 5% раствор  $\text{KClO}_3$ , приготовленный из дважды перекристаллизованной соли.

3. 10% раствор хлористого бария.

4. 0,1 н раствор соляной кислоты.

Растворы 2 и 3 следует профильтровать. Все растворы и дистиллированная вода должны быть проверены на отсутствие иона сульфата.

**Забор проб** на производстве осуществляется аспирированием воздуха со скоростью до 30 л в час через три последовательно соединенные поглотительные трубки, в которые предварительно наливают по 15 см<sup>3</sup> раствора бертолетовой соли.

**Исследование проб.** В 3 колориметрические пробирки наливают по 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора из каждой поглотительной трубки.

Приготавливают следующим образом шкалу из стандартного раствора: в несколько колориметрических пробирок наливают пипеткой количества стандартного раствора, соответствующие содержа-

<sup>1</sup> Понятно, что  $\text{KClO}_3$  должен быть испытан на отсутствие сульфатов и хлоридов.

<sup>2</sup> Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

<sup>3</sup> Нефелометрическое определение  $\text{SO}_2$  в виде  $\text{PbSO}_4$  в смеси спирта и воды см. В. Г. Гуревич и В. Р. Вендт, Журнал общей химии, 6, 962 (1936).



зию 0,01 мг, 0,03 мг, 0,05 мг, 0,07 мг, 0,09 мг сернистого ангидрида. Одна пробирка оставляется для холостой пробы. Во все пробирки вливают, в том числе и пробирку для холостой пробы, наливают раствор бертолетовой соли до объема 5 см<sup>3</sup>.

Далее прибавляют в пробирки шкалы, холостой пробы и исследуемой пробы по 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и по 2 см<sup>3</sup> раствора хлористого бария. Через 5—10 минут производят сравнение мутн.

*Расчет анализа.* Количество сернистого газа, найденное в 1 л воздуха:

$$X = \frac{3(a+b+c)}{L}.$$

где *a*—количество SO<sub>2</sub> в миллиграммах, найденное в 5 см<sup>3</sup> первого поглотителя;

*b*—количество SO<sub>2</sub> в миллиграммах, найденное в 5 см<sup>3</sup> второго поглотителя;

*c*—количество SO<sub>2</sub> в миллиграммах, найденное в 5 см<sup>3</sup> третьего поглотителя;

*L*—количество литров воздуха, аспирированного через поглотителя;

3—коэффициент пересчета на все количество исследуемой пробы.

Чувствительность метода—0,01 мг SO<sub>2</sub> в 5 см<sup>3</sup> исследуемого раствора.

#### *Определение сернистого ангидрида и серной кислоты при совместном присутствии<sup>1</sup>*

Воздух на производстве пропускают через 5% раствор бертолетовой соли и анализ производят, как указано выше. Полученный результат представляет суммарное содержание SO<sub>2</sub> и иона сульфата в пересчете на SO<sub>2</sub> в миллиграммах (*a* мг в 1 л воздуха).

В другой порции исследуемого раствора (5 см<sup>3</sup> поглотительной жидкости из каждой трубки) определяют содержание иона хлора, пересчитывая на всю пробу и на 1 л воздуха.

1 мг иона хлора соответствует 5,7 мг сернистого ангидрида. Найденное количество (*b*) представляет собой содержание сернистого газа в 1 л исследуемого воздуха.

Величина  $\frac{(a-b) \cdot 1,5}{L}$  представляет собой количество серной кислоты в миллиграммах, обнаруженной в 1 л исследуемого воздуха;

*a*—суммарное содержание SO<sub>2</sub> и SO (в пересчете на SO<sub>2</sub>) в 1 л воздуха;

*b*—содержание SO<sub>2</sub> в 1 л воздуха;

1,5—коэффициент для пересчета SO<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Если серная кислота содержится в воздухе в виде тумана, поглощение производят при помощи алонжей с очищенным асбестом (стр. 265), который затем промывают, проверяют на полноту удаления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и жидкость исследуют, как описано выше.

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

Серо  
отравле  
часто об  
Ядов  
в возду  
и смерте  
Хими  
шего отр  
образова  
В иск  
тии боль  
указываю  
При х  
отверстие  
пробки п  
раствором  
открытия  
т. е. тру  
Спектр  
показывает  
новая пол  
Спектр  
когда смер  
вание пров  
так как зат  
сероводород

Сероводо  
бактерному  
Далее раз  
раствором у

Pb(

Более или  
для приблизит  
следы).

Для откр  
веденным раст  
подделочны  
фиолетовое ок



## СЕРОВОДОРОД ( $H_2S$ )

### Токсикологическое значение

Сероводород может вызвать профессиональные отравления; отравления, иногда наблюдаемые при работе в сточных колодцах, часто обусловлены действием сероводорода.

Ядовитое действие сероводорода наступает уже при содержании в воздухе 0,06%. При больших концентрациях могут наступить и смертельные отравления.

Химическое открытие во внутренностях сероводорода, вызвавшего отравление, обыкновенно не может иметь место вследствие образования его при разложении белковых тел.

В исключительно свежих случаях отсутствие аммиака при наличии большого количества  $H_2S$  является характерным признаком, указывающим на возможность отравления сероводородом.

При химическом исследовании внутренности помещают в колбу, отверстие которой затыкается пробкой, к нижней поверхности пробки прикрепляют две бумажки: одну — смоченную щелочным раствором уксуснокислого свинца, другую — красную лакмусовую для открытия аммиака (и доказательства уже наступившего гниения, т. е. трупного образования сероводорода).

Спектроскопическое исследование крови, смешанной с воздухом, показывает, что, кроме двух полос оксигемоглобина, может появиться новая полоса в красной части спектра между линиями  $C$  и  $D$ .

Спектроскопическое исследование доказательно только тогда, когда смерть произошла во время вдыхания сероводорода, а исследование производится лишь спустя несколько часов после смерти, так как затем характерный спектр исчезает. При малых количествах сероводорода может и не наблюдаться описанного спектра крови.

### Открытие сероводорода в воздухе

Сероводород в воздухе прежде всего можно открыть по его характерному своеобразному запаху и почернению медных предметов.

Далее развешивают в помещении бумажки, смоченные щелочным раствором уксуснокислого свинца.



Более или менее быстрое почернение бумажек может служить для приблизительной оценки количества сероводорода (много, мало, следы).

Для открытия также могут служить бумажки, смоченные разведенным раствором нитропруссиды натрия  $[Na_2Fe(CN)_6(NO_2)]$ , подщелоченным аммиаком. От сероводорода бумажки принимают фиолетовое окрашивание.



## Количественное определение сероводорода в воздухе<sup>1</sup>

**Принцип метода.** Метод основан на получении сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Испытуемый раствор, в зависимости от количественного содержания в нем сульфида серебра, принимает более или менее интенсивную бурую окраску.

**Реактивы.** 1. Поглотительный раствор, приготовляемый следующим образом: в 400 см<sup>3</sup> 5% раствора углекислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  растворяют 2 г мышьяковистокислого натрия  $(\text{Na}_3\text{AsO}_3)$  и раствор доводят дистиллированной водой до 1 л.

2. 2% раствор крахмала.

3. 1% раствор азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) в 10% (по объему) растворе серной кислоты: растворяют 1 г азотнокислого серебра в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и к раствору приливают 10 см<sup>3</sup> крепкой серной кислоты (удельного веса 1,84).

4. Стандартные растворы: раствор А, 1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,1 мг сероводорода. Для получения этого раствора берут 3 см<sup>3</sup> 1/10 раствора гипосульфита  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)^2$  и разбавляют их до 400 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

Раствор Б, 1 см<sup>3</sup> которого соответствует 0,01 мг сероводорода. Для получения этого раствора разбавляют раствор А в 10 раз дистиллированной водой.

**Забор пробы воздуха.** Сероводород поглощают из воздуха в три последовательно соединенных поглотительных прибора с отметкой на 15 см<sup>3</sup> с 15 см<sup>3</sup> поглотительного раствора в каждом. Скорость просасывания воздуха—15—20 л в час.

Приготовление шкалы и анализ пробы производятся одновременно.

**Приготовление шкалы.** Берут 6 колориметрических пробирок и, начиная со второй, в них вносят последовательно 0,1, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б и дополняют объемы во всех пробирках до 5 см<sup>3</sup> поглотительным раствором. В первую, так называемую холостую, стандартную пробирку вливают 5 см<sup>3</sup> одного поглотительного раствора. Затем в каждую пробирку вносят по 2 капли раствора крахмала и взбалтывают содержимое пробирок. После этого в них и одновременно в пробирки с пробами вливают 1 см<sup>3</sup> подкисленного серной кислотой раствора азотнокислого серебра. Содержимое всех пробирок снова взбалтывают. Полученная шкала отвечает следующему содержанию сероводорода в миллиграммах: 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 и 0,01. Шкалой пользуются через 5 минут по ее приготовлению.

Если нужно, то тем же способом готовят шкалу, отвечающую 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 и т. д. до 0,05 мг сероводорода. Для этого в колориметрические пробирки вносят 0,15, 0,20, 0,25, 0,3 и т. д. до 0,50 см<sup>3</sup> стандартного раствора А.

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит Н. Г. Полежаеву.

<sup>2</sup> И. С. Шереметская, Определения малых количеств сероводорода в воздухе. Журнал прикладной химии, т. 9, стр. 572. В этой работе нами впервые предложено установление стандарта по гипосульфиту отщеплением  $\text{Ag}_2\text{S}$  (см. Andre Giberton, с. r. Acad. des Sci., 197, 646).

Анализ  
тительных  
мое каждо  
3 колорим  
из первого  
из второго  
третьего по  
по 2 капли  
и одновремен  
ного серной  
всех пробир  
Пробы с  
лении.

Расчет.  
кости, переч  
кости в пог  
тительном п  
дывают. Сум  
Таким образ  
мах в 1 л во  
Чувствите  
руемом объем

Из галоген  
лет чрезвычай  
вызывают его  
Под вызыв  
ходной настой  
роль при отра

Свободный  
статочной рабо  
и хронических  
тями организма  
хлора), нормал  
на хлор<sup>3</sup> очень

<sup>1</sup> Леман, Кра  
<sup>2</sup> Леман, Кра  
мачев, Московский  
<sup>3</sup> Заметный гид  
несколько дней (А



Анализ. Перед тем как довести до метки объем жидкости в поглотительных приборах доливают дистиллированной водой. Содержимое каждого прибора после этого тщательно перемешивают. Берут 3 колориметрических пробирки. В первую вливают 5 см<sup>3</sup> жидкости из первого поглотительного прибора, во вторую — 5 см<sup>3</sup> жидкости из второго поглотительного прибора, в третью — 5 см<sup>3</sup> жидкости из третьего поглотительного прибора. Затем в каждую пробирку вносят по 2 капли 2% раствора крахмала и взбалтывают. После этого в них одновременно в пробирки шкалы вливают по 1 см<sup>3</sup> 4% подкисленного серной кислотой раствора азотнокислого серебра. Содержимое всех пробирок снова взбалтывают.

Пробы сравнивают со шкалой через 5 минут по их приготовлении.

**Расчет.** Найдя количество сероводорода в 5 см<sup>3</sup> испытуемой жидкости, перечисляют это количество на объем всей испытуемой жидкости в поглотительном приборе, т. е. 15 см<sup>3</sup>. Если во втором поглотительном приборе также найден сероводород, результаты складывают. Сумму делят на количество литров протянутого воздуха. Таким образом получают содержание сероводорода в миллиграммах в 1 л воздуха.

Чувствительность метода — 0,001 мг сероводорода в колориметрируемом объеме.

## ГАЛОГЕНЫ (ХЛОР, БРОМ, ИОД)

### Токсикологическое значение

Из галогенов газом является только х л о р; бром представляет чрезвычайно летучую жидкость, так что отравление обыкновенно вызывают его пары.

Иод вызывает отравления обычно и виде спиртового раствора — иодной настойки (*Tinctura jodi*), но и пары иода также могут играть роль при отравлениях<sup>1</sup>.

### ХЛОР

Свободный хлор имеет широкое применение в технике; при недостаточной работе органов охраны труда возможны случаи острых и хронических отравлений<sup>2</sup>. Вступая в реакции с составными частями организма, хлор дает соли хлористоводородной кислоты (ионы хлора), нормальную составную часть организма. Вода действует на хлор<sup>3</sup> очень медленно, но в присутствии легко окисляющихся

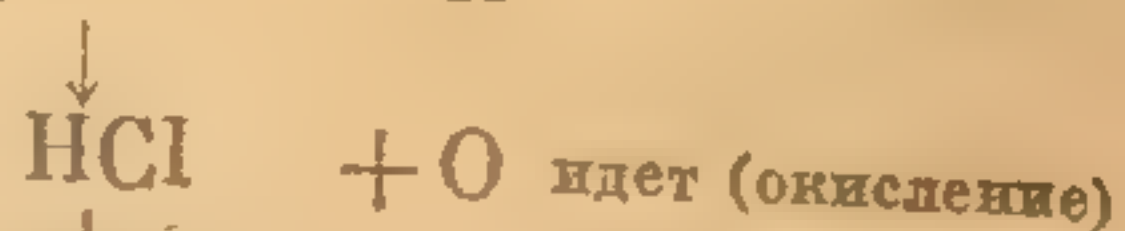
<sup>1</sup> Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 164.

<sup>2</sup> Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 161, А. И. Пахомович, Московский медицинский журнал, № 8, 1924.

<sup>3</sup> Заметный гидролиз хлора в чистой воде можно констатировать лишь через несколько дней (А. А. Яковкин, Диссертация).



ещество происходит быстрый гидролиз хлора, обуславливающий процессы окисления:



↓  
связывается углекислыми щелочами, белками и т. д.

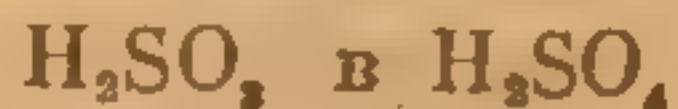
В связи с этим открытие свободного хлора во внутренних органах отравленных им лиц невозможно. Наблюдавшийся иногда в течение двух дней запах хлора от трупа обуславливается, вероятно, продуктом гидролиза хлора, следами хлорноватистой кислоты— $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$  (или ее солями, легко гидролизующимися),—имеющей запах хлора. Понятно, и этот промежуточный продукт—хлорноватистокислые соли (гипохлориты)—быстро исчезает.

Для открытия хлорноватистой кислоты, что имеет место и при отравлениях хлорной известью (белильной известью), представляющей смесь хлорноватистокислой извести, хлористого кальция и гидрата окиси кальция [ $n\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot m\text{CaCl}_2 \cdot p\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]<sup>1</sup>, исследуемый объект измельчают, помещают в колбу, отверстие которой затыкают пробкой с двумя трубками, из которых одна доходит до дна колбы и соединена с двумя<sup>2</sup> промывными склянками аппарата Киппа для получения угольного ангидрида. Другая трубка, оканчивающаяся под пробкой, соединяется с двумя склянками Дрекселя, содержащими подкисленный раствор подистого калия, смешанный с крахмальным клейстером. Слабо нагревая колбу с объектом на водяной бане, медленно пропускают ток угольного ангидрида. Отсутствие посинения указывает на отсутствие в токе газа хлорноватистой кислоты, а также хлора, брома и иода.

При наличии посинения вышеописанное пропускание снова производится в воду, содержащую  $\text{H}_2\text{SO}_3$ <sup>3</sup>. По окончании пропускания жидкость слабо нагревают до удаления избытка сернистой кислоты и в растворе открывают ион хлора при помощи азотнокислого серебра, сравнивая цвет осадка (или мутн) с осадком (или мутью) хлористого серебра.



↓  
идет на окисление



При помощи титрования азотнокислым серебром может быть произведено и количественное определение.

<sup>1</sup> Хлорная известь имеет широкое применение при белении тканей, стирке белья (жавель). Стирка белья с хлорной известью ведет к разрушению белья и может дать повод к судебным процессам.

<sup>2</sup> Во вторую склянку наливает воду, смешанную с раствором азотнокислого серебра, чтобы убедиться, что хлористый водород задерживается в первой промывной склянке.

<sup>3</sup> Воду насыщают сернистым ангидридом:



При  
подистого  
посинение

Такое  
окислы аз

Пес

Нефел  
на образ  
личества

Реакти

ра в 1 см<sup>2</sup>  
в мерной  
водой. 2.1

лого серебр

Все рас

на отсутст

Забор п

ные поглоти

тиллирован

поглотител

Исследо

деления по

готовится

следующим

наливают, в

третью — 0,

двенадцатой

ра; далее об

дестиллиров

зом, возраст

Первая проб

лированной

Далее во

вую пробирк

лоты и по 0,

пробирках о

черном фоне.

Вычислени

вого поглоти

рого поглоти

миллиграммо

<sup>1</sup> Описание



### Отбрасывание хлора в воздухе

При пропускании воздуха, содержащего хлор, через раствор иодистого калия, содержащего крахмальный клейстер, происходит посинение вследствие выделения иода:



Такое посинение обуславливают и другие галогены, а также окислы азота, озон.

### Нефелометрическое определение хлористого водорода<sup>1</sup>

Нефелометрическое определение хлористого водорода основано на образовании взвешенной мути при действии на небольшие количества ионов хлора раствором азотнокислого серебра.

**Реактивы.** 1. Стандартный раствор KCl, содержащий 0,1 мг хлора в 1 см<sup>3</sup> раствора. Готовится растворением навески 0,2102 г KCl в мерной колбе на 1 л и доведением до метки дистиллированной водой. 2. 1% раствор азотной кислоты. 3. 10% раствор азотнокислого серебра.

Все растворы и дистиллированная вода должны быть проверены на отсутствие иона хлора.

**Забор проб.** Пробы забираются в 3 последовательно соединенные поглотительные трубки, в которые наливается по 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Воздух на производстве протягивается через поглотители со скоростью до 30 л в час.

**Исследование проб.** Из каждого поглотителя берется для определения по 5 см<sup>3</sup> в 3 колориметрические пробирки. Одновременно готовится нефелометрическая шкала из стандартного раствора следующим образом: в первую пробирку стандартного раствора наливают, во вторую наливают 0,05 см<sup>3</sup> стандартного раствора, в третью — 0,1 см<sup>3</sup>, в четвертую — 0,2 см<sup>3</sup>, в пятую — 0,3 см<sup>3</sup> и т. д. до двенадцатой пробирки, куда наливают 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора; далее объем жидкости в каждой пробирке доводится до 5 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Стандартная шкала содержит, таким образом, возрастающие количества иона хлора от 0,005 до 0,1 мг в 5 см<sup>3</sup>. Первая пробирка стандартной шкалы, куда наливается 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, является «слепой пробой».

Далее во все пробирки стандартной шкалы (в том числе и в первую пробирку) и в пробирки пробы наливают по 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты и по 0,5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра. Жидкость во всех пробирках осторожно взбалтывают и через 5 минут сравнивают на черном фоне.

**Вычисление.** Если в пробирке, содержащей 5 см<sup>3</sup> пробы из первого поглотителя, обнаружено  $a$  миллиграммов иона хлора, из второго поглотителя  $b$  миллиграммов, из третьего поглотителя  $c$  миллиграммов, то хлористого водорода в 1 л воздуха находится:

$$\frac{3(a+b) \cdot 1,02}{L},$$

<sup>1</sup> Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.



где  $K$  — множитель для пересчета на все количество пробы;  
1,02 — коэффициент для пересчета на хлористый водород;  
 $L$  — литры воздуха, аспирированного для анализа.

*Специфичность метода.* Определению мешает наличие в воздухе веществ, образующих с ионом серебра взвеси, как, например, галогены, циан.

### Количественное определение элементарного хлора

Метод основан на реакции взаимодействия хлора с мышьяковистой кислотой по схеме:



Как видно из уравнения реакции, хлор может быть определен:

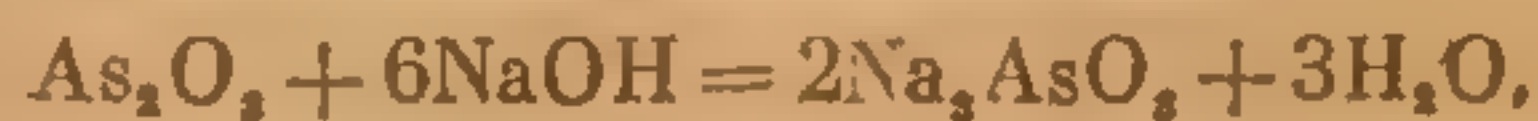
- 1) объемным определением избыточной мышьяковистой кислоты,
- 2) нефелометрическим определением образовавшегося иона хлора.

*Забор пробы воздуха.* Хлор из воздуха при аспирации со скоростью 25—30 л в час поглощается в 3 последовательно соединенные ветки трубки, в которые налита из бюретки точно по 15 см<sup>3</sup> поглотительного раствора мышьяковистой кислоты.

*Приготовление раствора мышьяковистой кислоты.* Поглотительный раствор мышьяковистой кислоты готовится  $n/_{250}$ ; удобнее приготовить вначале более крепкий,  $n/_{20}$  раствор и часть последнего разбавлять по мере необходимости.  $n/_{20}$  раствор мышьяковистой кислоты готовится растворением навески 0,989 г мышьяковистой кислоты в небольшом количестве 3—5% едкой щелочи, приготовленной из металлического натрия. Навеска переносится в литровую мерную колбу, бюкс смывается 200—300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После растворения навески раствор точно усредняется серной кислотой (1 : 3) в присутствии двух лакмусовых бумажек — красной и синей. Нейтральный раствор доводится до метки дистиллированной водой, взбалтывается и фильтруется. Разбавлением из него готовится  $n/_{250}$  раствор мышьяковистой кислоты.

Все растворы и дистиллированная вода, применяемые при приготовлении раствора мышьяковистой кислоты, предварительно проверяются на отсутствие иона хлора.

В растворе содержится арсенит натрия:



реакция которого с хлором протекает по уравнению:



т. е. аналогично вышеприведенному уравнению расходуется арсенит и образуется ион хлора.

### 1. Метод объемного определения хлора

*Реактивы.* 1. Поглотительный  $n/_{250}$  раствор мышьяковистой кислоты.

2.  $n/_{250}$  раствор иода, титр которого  $T$  перечислен на хлор (1 см<sup>3</sup> раствора иода соответствует 35,5 · 0,004  $K$  миллиграммов  $\text{Cl}_2$ , где  $K$  —

поправка  
ность раст.  
3. 10%  
4. 0,5%  
Исследов

навливают  
мышьяков  
Для это  
еровскую к  
кой. В колб  
2 см<sup>3</sup> раство  
жимое ост  
посинения:

Отмечаю  
титрование

Далее пр  
трубки беру  
указанному  
шейся неокси

На титро  
сантиметров  
2 кубических  
в воздухе у

Вычислен  
мышьяковист  
эквивалентно  
( $a - y$ ) см<sup>3</sup>, в  
поглотительн  
воздуха коли

где значения

$T$  — титр р  
хлора

$L$  — литры

Специфичн  
и окислителей  
водом (ацетон

II. Неф

Хлор можн  
методом, по  
Реактивы.

хлор-иона в 1  
2. 1% раство

49 Судебная хими



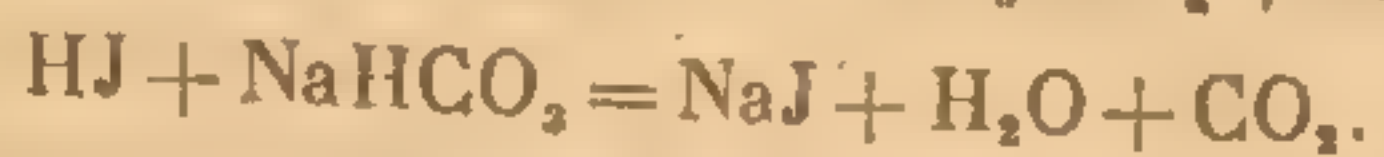
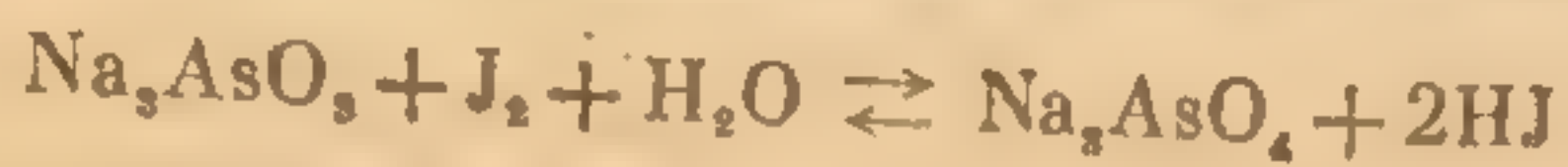
поправка раствора, 35,5—молекулярный вес хлора, 0,004—нормальность раствора иода).

3. 10% раствор  $\text{NaHCO}_3$ .

4. 0,5% раствор крахмала.

*Исследование пробы.* Предварительно, до определения проб, устанавливают соотношение между раствором приготовленной  $n/250$  мышьяковистой кислоты и раствором иода.

Для этого 5 см<sup>3</sup> мышьяковистой кислоты наливают в эрленмейеровскую колбу емкостью на 300 см<sup>3</sup>, снабженную притертой пробкой. В колбу прибавляют 10 см<sup>3</sup> взмученного раствора 10%  $\text{NaHCO}_3$ , 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Содержимое осторожно взбалтывают и титруют иодом до первого посинения:



Отмечают количество иода ( $a$  миллиграммов), пошедшее на титрование 5 см<sup>3</sup> мышьяковистой кислоты.

Далее приступают к анализу пробы. Из каждой поглотительной трубки берут по 5 см<sup>3</sup> испытуемого раствора и титруют по вышеуказанному раствором иода избыток мышьяковистой кислоты, оставшейся неокисленной хлором.

На титрование 5 см<sup>3</sup> пробы из 1 трубки уходит  $x$  кубических сантиметров; из второй —  $y$  кубических сантиметров; из третьей —  $z$  кубических сантиметров (при небольших концентрациях хлора в воздухе  $y$  и  $z$  равны  $a$ ;  $z$  обычно всегда равно  $a$ ).

*Вычисление результата анализов.* Количество хлора, связанного мышьяковистой кислотой в каждой 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, эквивалентно: в первой трубке  $(a-x)$  см<sup>3</sup> раствора иода, во второй  $(a-y)$  см<sup>3</sup>, в третьей трубке  $(a-z)$  см<sup>3</sup>. В пересчете на все количество поглотительной жидкости (по 15 см<sup>3</sup> в каждой трубке) и на 1 л воздуха количество хлора в 1 мг равно:

$$\frac{3[3a - (x + y + z)] \cdot T}{L}$$

где значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  указаны выше;

$T$  — титр раствора иода в пересчете на количество миллиграммов хлора;

$L$  — литраж воздуха, взятого для анализа.

*Специфичность метода.* Наличие в воздухе восстановителей и окислителей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.), а также веществ, которые титруются иодом (ацетон, формальдегид и др.), мешают определению.

## II. Нефелометрическое определение хлора

Хлор можно определить из той же пробы нефелометрическим методом, по образованию взвеси хлористого серебра.

*Реактивы.* 1. Стандартный раствор  $\text{KCl}$ , содержащий 0,1 мг хлор-иона в 1 см<sup>3</sup> раствора (приготовление см. стр. 287).

2. 1% раствор азотной кислоты.



3. 10% раствор азотнокислого серебра.

4.  $\frac{1}{250}$  раствор мышьяковистой кислоты.

*Исследование проб.* Нефелометрическое определение производится аналогично определению хлористого водорода (стр. 287) с той только разницей, что доведение стандартной шкалы до объема 5 см<sup>3</sup> производится не дистиллированной водой, а раствором мышьяковистой кислоты. Этим создаются одинаковые условия для проб и для стандартной шкалы.

*Вычисление результата.* Количества хлора в 1 л воздуха вычисляют по формуле:

$$\frac{3(a+b+c)}{L},$$

где  $a, b, c$  — количество миллиграммов хлора, найденного в 5 см<sup>3</sup> пробы соответственно первого, второго и третьего поглотителя;

3 — множитель для пересчета на все количество поглотительной жидкости;

$L$  — литраж аспирированного воздуха.

*Определение хлора и хлористого водорода при совместном присутствии*

При совместном присутствии хлора и хлористого водорода проба воздуха просасывается через 3 трубки, содержащие по 15 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{250}$  раствора мышьяковистой кислоты.

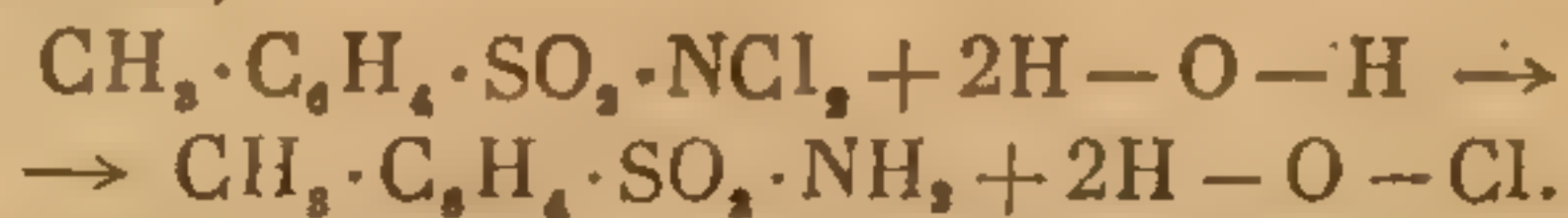
В 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора, взятого из каждой трубки объемным методом, определяется содержание хлора (стр. 288).

В других 5 см<sup>3</sup> поглотительного раствора (из каждой трубки) нефелометрическим методом определяется суммарное содержание в пробе иона хлора (стр. 289).

Содержание хлористого водорода узнается по разности, которая для перечисления иона хлора на хлористый водород умножается на коэффициент 1,02.

#### ХЛОРАМИНЫ

Хлорамин представляет амид р-сульфоновой кислоты толуола, в котором один или два атома водорода амидогруппы замещены «активным» хлором, дающим при гидролизе хлорноватистую кислоту (HOCl — окислитель):



Кристаллические порошки, растворимые в воде (медленно гидролизуются ею) и в винном спирте. Последний раствор и представляет препарат, уже давший случаи отравлений при употреблении в качестве заместителя спиртных напитков.

#### Реакции хлораминов

1. При добавлении к раствору хлораминов иодистого калия выделяется иод.

2. Испытав раствор нитратом серебра на отсутствие иона хлора (в заметном количестве), прибавляют соды, насыщенной сернистым

ангидри  
нитрата  
дальше  
в частя  
хлорно  
но все-т

Остри  
лениях  
раториях  
что хро  
вследств  
меньшей  
В час  
ден. Хот  
их колич  
внутренн  
констатир  
ления или  
мистых с  
бромидов  
цинских и

Из объ  
воздухом,  
1) раст  
стер: при  
ние крахма  
подом, ок  
только при  
2) раст  
образовани

Для отк  
их сильно  
и сжигают  
Золу изв  
до небольшо

1 Леман,  
2 Г. В. Х  
3 Damian,



ангидридом, и затем подкисляют азотной кислотой и добавляют нитрата серебра; белый, творожистый осадок, нерастворимый при дальнейшем добавлении азотной кислоты. Открытие хлораминов в частях трупа едва ли возможно, так как продукт их гидролиза — хлорноватистая кислота восстанавливается в организме в ион хлора, но все-таки пробуют отогнать ее током угольного ангидрида.

## БРОМ

### Токсикологическое значение

Острые отравления парами брома встречаются реже, чем отравления хлором, и имеют место большей частью в химических лабораториях при неосторожном обращении с бромом. Леман<sup>1</sup> указывает, что хронических отравлений бромом не наблюдалось, возможно, вследствие меньшей его ядовитости<sup>2</sup>, а главным образом вследствие меньшей распространенности работ с бромом.

В частях внутренностей свободный бром редко может быть найден. Хотя соли брома и являются составной частью организма, но их количество очень незначительно. Так, например, в 100 г свежих внутренностей было найдено 0,3 мг брома<sup>3</sup>. Это дает возможность констатировать бромистые соли в частях внутренностей после отравления или приема их как лекарства. При широком применении бромистых солей в качестве лекарства исследование на присутствие бромидов производится лишь при соответствующих запросах медицинских и судебных органов в связи со всеми обстоятельствами дела.

### Открытие свободного брома

Из объекта, подлежащего исследованию, пары брома вытесняют воздухом, поглощая их:

1) раствором иодистого калия, содержащим крахмальный клейстер: при наличии брома происходит вытеснение иода — посинение крахмала; такое же явление может быть вызвано хлором, самим иодом, окислами азота (следовательно, реакция имеет значение только при отрицательном результате);

2) раствором карболовой кислоты (5—10 см<sup>3</sup>): бром вызывает образование белого осадка или мути трибромфенола ( $C_6H_2Br_3OH$ ).

### Открытие бромистых солей (ионов брома)

Для открытия бромистых солей во внутренностях, моче и т. д. их сильно подщелачивают едким натром, выпаривают, высушивают и сжигают при возможно низкой температуре.

Золу извлекают горячей водой. Вытяжку сгущают выпариванием до небольшого объема.

<sup>1</sup> Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 164.

<sup>2</sup> Г. В. Хлопин, Очерки из области профессиональной гигиены, 2, 21, 1921.

<sup>3</sup> Damian, Chem. Zbl., III, 1083, 1921 и др.



1. Часть раствора смешивают с 5—10 см<sup>3</sup> хлорной воды и хлороформом; последний окрашивается в желтый цвет (или желтобурый—при больших количествах брома).

2. Часть раствора сгущают до объема 1 см<sup>3</sup>, помещают в маленькую пробирочку, смешивают с 1 г растертого двуххромовокислого калия и осторожно из делительной воронки прибавляют по каплям 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Пробирка закрывается полоской фильтровальной бумаги, смоченной разведенным щелочным раствором флюоресцеина: наступает розовое или красное окрашивание (образование эозина).

Для количественного определения паров брома в воздухе можно поступать так же, как при определении хлора<sup>1</sup>.

## ИОД

### Токсикологическое значение

Пары иода обладают более раздражающими свойствами, чем пары брома и хлор<sup>2</sup>, но отравления чаще происходят от спиртового раствора иода (*Tinctura jodi*, имеющая широкое применение).

### Открытие

При смертельных отравлениях свободный иод при предварительных испытаниях можно открыть лишь в исключительных случаях. Особенно подходящим объектом для исследования были бы в этих случаях свежие рвотные извержения<sup>3</sup>.

В этом случае можно вытеснять пары свободного иода из объекта током воздуха при слабом нагревании и поглощать разведенным крахмальным клейстером (посинение).

Свободный иод легко поглощается белками и щелочами, переходя в соединения.

Для открытия солей иода во внутренностях<sup>4</sup> последние подщелачивают едким натром и сжигают. Зола извлекают горячей водой, раствор фильтруют, сгущают до малого объема, прибавляют раствора азотистокислого натрия ( $\text{NaO}_2$ ), подкисляют разведенной серной кислотой и нагреванием отгоняют иод в раствор крахмального клейстера или в хлороформ. Крахмальный клейстер помещают в две склянки Дрекслея, причем вторая склянка служит для контроля поглощения. Поглощенный крахмальным клейстером иод титруют

<sup>1</sup> Об определении брома по окраске его раствора в хлороформе (при помощи колориметра) см. *W. Aulenritsch, Die Auffindung der Gifte, 4 Aufl., 277.*

<sup>2</sup> *Matt*, Диссертация, Würzburg, 1888; *Леман*, Краткий учебник профессиональной гигиены, 165. Это подтверждают и наблюдения над работающими в лабораториях.

<sup>3</sup> В одном известном мне случае молодая девушка выпила 10 г иодной настойки. Рвотные извержения имели темносиний цвет (при подаче помощи давался крахмальный клейстер). Отравление закончилось выздоровлением.

<sup>4</sup> Нормально иод содержится в щитовидной железе и в незначительных количествах в других органах, но эти количества нельзя смешать с большими количествами солей иода при отравлениях.

п/10 (1  
колич  
ствую

Пр  
исслед  
Такие  
натра,  
крахм

20—

ляют  
малым  
нивают  
под пр  
Для  
варите  
вании  
вании

Отк  
чением  
щено в  
деление  
требую  
Крат  
стве не

<sup>1</sup> См.,  
Медгиз, 19  
А. В. Нико  
1939; Чуга  
Краткое оп  
1917; Воен  
Химия отр



$\frac{1}{10}$  (или  $\frac{1}{100}$ ) раствором серноватистокислого натрия, а при малых количествах определяют колориметрически, сравнивая с соответствующими растворами иода.

### *Исследование пятен на свободный иод*

При отравлениях иодом и при подозрении на них объектами исследования могут быть бурые пятна на белье, на коже и т. д. Такие пятна, вызванные иодом, и с ч е з а ю т от аммиака, едкого натра, серноватистокислого натрия и с и н е ю т при смачивании крахмальным клейстером.

### *Открытие иода в моче*

20—100 см<sup>3</sup> подкисляют разведенной серной кислотой, прибавляют азотистокислого натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) и взбалтывают с возможно малым количеством хлороформа: фиолетовое окрашивание. Сравнивают окраску хлороформа с чистой пробой хлороформа, подложив под пробирки белую бумагу.

Для придания реакции большей чувствительности мочу предварительно сгущают до возможно малого объема и по подщелачиванию выпаривают, остаток сжигают и поступают, как при исследовании внутренностей.

Открытие ядовитых газов, имеющих значение БОВ, за исключением уже рассмотренных (каковы  $\text{HCN}$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.), не помещено в настоящем руководстве. Открытие и количественное определение БОВ сложилось уже в самостоятельную дисциплину, требующую специальных руководств<sup>1</sup>.

Краткое изложение открытия всех БОВ в настоящем руководстве не соответствовало бы величайшей важности этого дела.

<sup>1</sup> См., например, Ф. Ю. Рачинский, Химия и индикация отравляющих веществ, Медгиз, 1938; Пособие по санитарно-химической защите, под ред. З. М. Явича; А. В. Николаев, Руководство по анализу фуража, отравленного ОВ, Сельхозгиз, 1939; Чугаев, Химические основы противогазового дела, 1918; Г. В. Хлопин, Краткое описание действия ядовитых веществ, применяемых для боевых целей, 1917; Военно-санитарные основы противогазового дела, 1928; В. В. Некрасов, Химия отравляющих веществ, Ленинград, 1926.



## СОСТАВЛЕНИЕ АКТА СУДЕБНОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным материалом для составления акта исследования должны быть записи в лабораторном журнале, в котором под данным числом и номером записывается поступившее исследование.

Описывают:

- 1) все препроводительные документы;
- 2) внешний вид и характер упаковки, надписи и печати (стр. 13);
- 3) внешний характер объекта;
- 4) его вес;
- 5) данные предварительного осмотра и испытания (стр. 28);
- 6) данные микроскопического исследования, если оно производилось;
- 7) подробное изложение всего исследования с обозначением произведенных операций, их результатов; наблюдаемых особенностей реакций, всех вычислений, изложенных в систематическом порядке, всегда дающем возможность проверки.

Никогда не следует писать на отдельных листах, в виде черновых записей. Все должно быть занесено в журнал. Все это дает возможность аналитику наглядно видеть ход исследования и сделать наконец точное заключение.

Как упоминалось, лабораторный журнал и является материалом для составления акта исследования.

Акт складывается из следующих частей:

I. *Введение* с изложением—когда, кем, где, по чьему поручению и что исследовалось.

II. *Предварительный осмотр доставленного*. В нем последовательно, параграф за параграфом, описывают подробно все доставленные объекты: тара, укупорка, надписи, печати. Отмечают целостность укупорки и печатей. Описывают характер содержимого тары, его свойства, вес и т. п. Далее описывают предварительные испытания и простейшие микроскопические исследования.

Более сложные микроскопические исследования составляют особый отдел.

III. *Микроскопическое исследование*.

Далее идет:

лиш  
посл  
опер  
дават  
жени  
дितсь  
с опр  
Оп  
ясное  
надоб  
дован  
Пр  
приве  
«сле  
предп  
V.  
В з  
дует з  
слени  
водило  
Дал  
вают  
количес  
на весь  
или, ка  
в проце  
Акт  
где это  
рией, и  
В за  
и описа  
ответы  
препров  
выводам  
Друг  
соответс  
эксперт-  
уклонит  
чества в  
в данном  
в повреж  
Ответ  
ственно  
обсужден  
1 Отню  
различных  
2 Иног  
«яда» выраж



IV. *Химическое исследование.* В этом отделе подробно, но без лишних слов, без пояснений цели проведенных опытов, излагают последовательно в виде отдельных параграфов все произведенные операции. Описание должно быть ясным и точным; оно должно давать полную картину произведенного исследования; при изложении каждой операции полученные результаты должны приводиться *в виде описания наблюдаемых явлений* (образование осадка с определенными свойствами, появление окрашивания и т. д.).

Описывать нужно так, чтобы читающий протокол составил себе ясное представление о ходе исследования и мог бы в случае надобности *точно* повторить для проверки произведенное исследование.

При описании хода химического исследования должно быть приведено описание испытания чистоты реактивов, постановки «слепых опытов» и т. д., дабы исключить возможность каких-либо предположений о загрязнении реактивов.

V. Наконец, пишется последняя часть акта—*Заключение.*

В заключении пишут, что «на основании вышеописанного следует заключить, что в доставленных объектах (следует их перечисление) *не найдено*... и перечисляют вещества, на которые производилось исследование с отрицательными результатами.

Далее после слова «найжены» перечисляют вещества (или называют вещество), найденные при исследовании. Наконец, приводят количества найденных веществ. Эти количества высчитывают или на весь доставленный объект<sup>1</sup>, как при исследовании внутренностей, или, как при исследовании пищевых и других продуктов, выражают в процентах<sup>2</sup>.

Акт подписывается лицом, производившим исследование, и, где это полагается, скрепляется подписью заведующего лабораторией, института и т. д.

В заключении все сказанное должно вытекать из произведенного и описанного исследования. В заключении не должны иметь места ответы на вопросы соответствующего органа власти, изложенные в препроводительной бумаге, но лишь ответы, являющиеся прямыми выводами из произведенного исследования.

Другие ответы можно давать в особой бумаге; они *должны строго соответствовать специальности эксперта.* Так, например, если эксперт-химик не является одновременно и врачом, он должен уклониться от ответов на вопросы о токсичности найденного количества вещества, является ли найденное вещество вообще ядом в данном случае и т. д., а также о значении найденного вещества в повреждении здоровья, причинении смерти и т. п.

Ответы же на вопросы химические, но не вытекающие непосредственно из описанного в акте, должны даваться после строгого обсуждения, основанные на заслуживающих доверия литератур-

<sup>1</sup> Отнюдь нельзя делать количественное определение со смесью частей различных органов вследствие разницы в содержании «яда» в различных органах.

<sup>2</sup> Иногда выражают в миллиграмм-процентах, т. е. найденное количество «яда» выражают в миллиграммах и вычисляют количество миллиграммов на 100 г.



ных данных, с ссылкой при надобности на соответствующие источники. Критическое отношение к последним обуславливается, конечно, как предварительной подготовкой, так и опытом эксперта-химика. Во всяком случае сущность и важность дела требуют от эксперта большой осторожности, вдумчивости и достаточной начитанности в современной химической литературе при даче заключений на вопросы соответствующих судебных и административных органов.

Необходимо помнить, что слово, неосторожно сказанное или написанное экспертом, может повести к затемнению истины, к направлению суда (и вообще соответствующих органов) на ложный путь и тем причинить часто неотвратимый вред невинному и дискредитировать самого эксперта.

Азотнокрасный  
Азот, в  
духу  
Азотистый  
воздух  
— — — —  
Азотная  
— — — —  
177  
— — — —  
в воздухе  
— — — —  
Азотнокрасный  
— — — —  
189  
— — — —  
чения  
— — — —  
188  
— — — —  
чения  
Аконитин  
— реакция  
Акрихин  
— открыт  
— реакция  
Акт суд  
вания,  
— — — —  
Алкалоиды  
чески ва  
извлече  
голем со  
— скор  
201  
— — — —  
сктов 20  
— — — —  
определе  
— нефел  
отдельно  
открытие  
— микро  
— физио  
— реакции  
— ре  
— осажд



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азокраска, реакция образования 247  
 Азот, окислы—определение в воз-  
 духе 189  
 Азотистая кислота, определение в  
 воздухе 190  
 — — эфир амиловый 92  
 Азотная кислота 22, 177  
 — — значение токсикологическое  
 177  
 — — определение количественное  
 в воздухе 178  
 — — реакция 177  
 Азотнокислые соли 185  
 — — значение токсикологическое  
 189  
 — — исследование водного извле-  
 чения 186  
 — — — твердой соли 188  
 — — — определение количественное  
 188  
 — — перегонка водного извле-  
 чения 187  
 Аконитин 253  
 — реакции 254  
 Акрихин 258  
 — открытие микрохимическое 258  
 — реакции 258  
 Акт судебнохимического исследо-  
 вания, составление 294  
 — — — составные его части 294  
 Алкалоиды, группы токсикологи-  
 чески важные 236  
 — извлечение подкисленным алко-  
 голем солей 198  
 — — скоростным методом из воды  
 201  
 — — — — растительных объ-  
 ектов 201  
 — — — — сахара 201  
 — — — — солей 201  
 — — — — определение количественное 234  
 — — — — нефелометрическое 235  
 — — — — отдельные, открытие 236  
 — — — — открытие 227  
 — — — — микрохимическое 233  
 — — — — физиологическое 234  
 — — — — реакции окрашивания 232  
 — — — — реактивы 232  
 — — — — осаждающие 230  
 Алкалоиды семян сабадиллы 237  
 Алкоголь амиловый 19  
 — — — — изоамиловый 91  
 — — — — метиловый 81  
 — — — — этиловый 19  
 Амигдалин 45  
 Амилнитрит 92  
 Амиловый алкоголь 19, 91  
 — — — — значение токсикологическое 91  
 — — — — реакции и ход открытия 91  
 — — — — эфир азотистой кислоты 92  
 Аммиак 23, 181  
 — водный раствор, испытание 23  
 — значение токсикологическое 182  
 — определение количественное в  
 воздухе 182  
 — открытие 182  
 — предварительная проба 181  
 Аммоний азотнокислый 25  
 — гидрат 23  
 — — — — очистка 24  
 — — — — роданистый 74  
 — — — — сернистый 24  
 — — — — сульфогидрат 24  
 — — — — углекислый 25  
 — — — — хлористый 25  
 Анабазин 256  
 — — — — значение токсикологическое 257  
 — — — — открытие микрохимическое 256  
 Анализ токсикологический 10, 27  
 Анилин 54  
 — — — — значение токсикологическое 54  
 — — — — и пара-аминофенола производ-  
 ные 216  
 — — — — — реакции общие 217  
 — — — — — частные 218  
 — — — — — определение колориметрическое  
 56  
 — — — — — открытие 54  
 — — — — — при профотравлениях 55  
 — — — — — отравление, источники 54  
 — — — — — реакция 54  
 Антипирин 261  
 — реакции 261  
 Антифибрин 216  
 — реакции частные 248  
 Аппаратура для определения паров  
 бензина и толуола 63  
 Апоморфин 243



Апоморфин, реакции 243  
Аспираторы 267  
— парные 267  
Атропин 248  
— значение токсикологическое 249  
— испытание физиологическое 248  
— реакции 248  
Ацетанилид 216  
Ацетилен 278  
— значение токсикологическое 279  
— определение количественное 278  
— открытие 278  
— — в воздухе 278  
Ацетфенетидин 216

Барбитал 223  
Барбитураты 221  
— реакции общие 222  
Барий 124  
— значение токсикологическое 125  
— определение количественное 125  
— реакции 124  
— сернокислый, испытание 126  
Бензойная кислота 208  
— — открытие 208  
Бензол 62  
— анализ при применении бутанона 66  
— значение токсикологическое 62  
— и толуол, определение паров 63  
— — — — — аппаратура 63  
— — — — — приготовление стандартного раствора 64  
— — — — — стандартной шкалы 66  
— определение 65  
— — количественное в воздухе 63  
— открытие 62  
— — в воздухе 63  
— отравление, источники 62  
— реакции 62  
Бертолетова соль см. Хлорноватокислые соли  
Борная кислота 195  
— — значение токсикологическое 196  
— — определение количественное 196  
— — открытие 195  
— — — частные случаи 197  
— — реакции 196  
Бром 291  
— значение токсикологическое 291  
— определение количественное 292  
— открытие солей (ионов) 291  
— свободный, открытие 291  
Бруцин 247  
— значение токсикологическое 248  
— реакции 247

Вератрия 237  
— испытание физиологическое 238  
— реакции 237

Веронал 223  
— — открытие 223  
— — микрохимическое 224  
Вещества сильнодействующие 37  
— ядовитые 37  
Винный спирт 87  
Висмут 159  
— значение токсикологическое 160  
— определение количественное 159  
— открытие 151  
— реакции 159  
Вода 18  
«Водяной газ» 277  
Воздух, забор проб 27  
— исследование на газообразные и парообразные вещества, выражение результатов анализа 264  
Вюрца колбы 199

Газы ядовитые 263  
Галогены 285  
— значение токсикологическое 285  
Гексаметиленetetрамин 79  
Гексенал 226  
Героин 242  
Гидрат хлорала 67  
Гидрохинон 213  
— реакции 213  
Гиосциамин 248  
— значение токсикологическое 249  
— реакции 248  
Глиоксаль мономерный 101  
Грисса реакция 187

Дениже реактив, изготовление 97  
Диализ 174  
Дикаин 259  
— реакции 260  
Динитробензол 215  
— открытие в моче 215  
— — в пыли воздуха 216  
— реакции 216  
Динитротолуол 215  
— открытие в моче 215  
— — в пыли воздуха 216  
— реакции 216  
Диоксидаминоарсенбензол 142  
Диовин 242  
Дихлорэтан 71  
Дициан 48  
Документы препроводительные 13  
Древесный спирт 81  
Дульцин 219  
— реакции 219

Едкая известь 182  
Едкие щелочи 174  
Едкий натр 24  
Едкое кали 182

Забор проб воздуха 265  
— — — мокрый способ, техника 266  
Зангер-Блека реакция 21



Известь едкая 182  
 — — значение токсикологическое 183  
 Изонитрил 68  
 Индофеноловая реакция 217  
 Иод 292  
 — исследование пятен 293  
 — открытие 292  
 — — в моче 293  
 Иодоформ 68  
 Испытания предварительные 26, 28  
 Исследование судебнохимическое 13  
 — — объект 13  
 — — — запахи 28  
 — — — цвет 28  
 — — — основное 36  
 — — — план 26  
 — — — правила общие 14  
 — — — составление акта 294  
 Кадмий, открытие 151  
 Кали едкое 182  
 — — значение токсикологическое 183  
 Калий углекислый 25  
 — хлорноватокислый 25  
 Кантаридин 211  
 Кантаридиновая кислота, лактон 211  
 Карболовая кислота 56  
 — — открытие в воздухе 61  
 — — — в моче 60  
 Кислота(ы) 20  
 — борная 195  
 — кантаридиновая 211  
 — карболовая 56  
 — кремнефтористая 193  
 — меконовая 243  
 — минеральные 175  
 — мышьяковая 142  
 — пикраминовая 202  
 — пикриновая 231  
 — салициловая 205  
 — серная 20  
 — соляная 21  
 — «ядовитые» 174  
 Кодеин 241  
 — значение токсикологическое 242  
 — реакции 241  
 Кокаин 250  
 — открытие микроскопическое 251  
 — реакции 250  
 Кофеин 226  
 — реакции 227  
 Крезолы 61  
 Кремнефтористая кислота 193  
 Кремнефтористые соли 193  
 — — реакции 194  
 Лактон(ы) 211  
 — кантаридиновой кислоты 211  
 Лизол 61  
 Линамарин 46  
 Люминал 225  
 — реакции 225

Марганец 169  
 — значение токсикологическое 170  
 — открытие 169  
 Марки реакция 236  
 Марша аппарат 132  
 Марша-Либиха способ открытия мышьяка 130  
 Масло горькоминдальное, изготовление 45  
 Медь 160  
 — значение токсикологическое 162  
 — определение количественное 161  
 — открытие 151  
 — — в воде 163  
 — — — консервах 163  
 — — — пыли рабочих помещений 163  
 — реакции 160  
 Меконовая кислота 243  
 — — реакции 244  
 Метанол 81  
 Метилморфин 241  
 Метиловый спирт 36, 81  
 — — значение токсикологическое 82  
 — — изготовление 81  
 — — определение количественное 83, 85  
 — — открытие 81  
 — — — в воздухе при профотравлениях 85  
 — — — — напитках и других жидкостях 84  
 — — — переводение в формальдегид 81  
 — — — отравления, источники 82  
 Микробюретка Реберга 272  
 — Шилова 273  
 Митчерлиха аппарат 131  
 Молибденовая синь, способ получения 99  
 Монтанин 193  
 Морфин 239  
 — значение токсикологическое 241  
 — определение количественное 240  
 — реакции 239  
 Мышьяк 130  
 — значение токсикологическое 138  
 — определение колориметрическое 144  
 — — нефелометрическое 138  
 — открытие 130  
 — — в воде 143  
 — — — волосах 144  
 — — — земле 144  
 — — — красках 143  
 — — — моче 144  
 — — — обоях 143  
 — — — окрашенных предметах 143  
 — — — продуктах 143  
 — — при профотравлениях 144  
 — — способ Марша-Либиха 130  
 — — — — источники возможных ошибок 135



- Обработка аммиачно-сернистого из-  
влечения 128
- осадка (А), после разрушения  
серной кислотой и азотнокислым  
аммонием 112
- — — — — соляной кислотой и бер-  
толетовой солью 112.
- — — — — сернистых соединений и оса-  
жденных с ними органических  
веществ 127
- — — — — (С) после аммиачно-  
сернистого извлечения 151
- фильтрата от осадка В 163
- — по разрушении органических  
веществ сероводородом 126
- Объект судебнохимического иссле-  
дования, запах 28
- — — — — цвет 28
- Окись углерода 268
- — значение токсикологическое

Пантакаин 259  
 Пара-фенилендиамин 220  
 Перегонка с водяным паром 39  
 — — — — прибор 39, 40  
 Перонин 242  
 Петри прибор поглотительный 265  
 Пикраминная кислота, извлечение  
 из кислого раствора 202  
 — — — — открытие в моче 204  
 Пикриновая кислота 231  
 — — — — значение токсикологическое  
 203  
 — — — — извлечение из кислого рас-  
 твора 202  
 — — — — открытие в воздухе рабочих  
 помещений 205  
 — — — — в моче 204  
 Пирамидон 262  
 — реакции 262  
 Пирогаллол 214  
 — реакции 215  
 Полежаева прибор поглотительный  
 265  
 Прокаин 260  
 — токсичность 260  
 Приборы поглотительные 265  
 — — — — Института им. Обуха 265  
 — — — — Петри 265  
 — — — — Полежаева 265

Штомайни  
Пуриш, п  
Пылесосы

Разрушен  
способ  
Растворит  
Реактив  
— Деция  
— Драге  
— Зонне  
— Майер  
— Манде  
— Марки  
— Марме  
— Нессле  
— Фреде  
— чистота  
— Шейбл  
— Эрдман  
Реакция 1  
— ксанто  
Реберга м  
Рейнша пр  
Ртуть 152  
— значени  
— испытан  
мы 154  
— определ  
— — пар  
— осажден  
— открыт  
— — при  
— — ч  
— реакции

Сабадилла,  
Салицилова  
— — значе  
— — откр  
— — — в  
Сальварсан  
Сантонин 2  
— реакции  
Сахарин 20  
— открытие  
209  
Светильный  
Свинец 115  
— значение  
— определен  
115  
— — нефел  
— — объем  
— — открыт  
— — воз  
— — кау  
— — кра  
— — моч  
119 — пол  
— — про  
— — при пр



Итомайны 228  
 Пурин, производные 226  
 Пылесосы 268  
  
 Разрушение органических веществ, способы 103  
 Растворители 18  
 Реактив Бушарда 231  
 — Дениже 97  
 — Драгендорфа 231  
 — Зонненштейна 231  
 — Майера 231  
 — Манделина 233  
 — Маркиза 233  
 — Марме 231  
 — Нesslera 179  
 — Фреде 233  
 — чистота, исследование 16  
 — Шейблера 231  
 — Эрмана 232, 237  
 Реакция Грисса, приготовление 187  
 — ксантопротеиновая 177  
 Реберга микробюретка 272  
 Рейнша проба 35  
 Ртуть 152  
 — значение токсикологическое 155  
 — испытание на присутствие сулемы 154  
 — определение количественное 155  
 — — паров в воздухе 157  
 — осаждение медью 153  
 — открытие 151  
 — — при профотравлениях 156  
 — — — частные случаи 156  
 — реакции 152  
  
 Сабадилла, алкалоиды семян 237  
 Салициловая кислота 205  
 — — значение токсикологическое 206  
 — — открытие 204  
 — — — в продуктах пищевых 207  
 Сальварсан 142  
 Сантонин 212  
 — реакции 213  
 Сахарин 209  
 — открытие в пищевых продуктах 209  
 Светильный газ, отравление им 277  
 Свинец 115  
 — значение токсикологическое 116  
 — определение колориметрическое 115  
 — — нефелометрическое 116  
 — — объемное 116  
 — открытие в воде 119  
 — — — воздухе 121  
 — — — каучуке 118  
 — — — красках 118  
 — — — моче и экскрементах 120  
 — — — полуде и глазури посуды 119  
 — — — продуктах 118  
 — — — при профотравлениях 119

Свинец, отравление, источники 116  
 Селен 21  
 Серебро 113  
 — значение токсикологическое 114  
 — определение количественное 114  
 — открытие микрохимическое 113  
 — — частные случаи 114  
 — реакции 113  
 Серная кислота 20, 175  
 — — значение токсикологическое 176  
 — — определение количественное 176  
 — — реакции 175  
 Сернистый аммоний 24  
 — ангидрид 280  
 — — значение токсикологическое 280  
 — — определение количественное 280  
 — — — нефелометрическое 281  
 — — — сернистого ангидрида и серной кислоты при совместном присутствии 282  
 — — открытие 280  
 Сероводород 23, 283  
 — значение токсикологическое 283  
 — определение количественное в воздухе 284  
 — открытие в воздухе 283  
 Сероуглерод 73  
 — значение токсикологическое 74  
 — определение в воздухе колориметрическое 75  
 — открытие при профотравлениях 75  
 — отравление, источники 74  
 — реакции 73  
 Сивушное масло 91  
 — — открытие в спиртных напитках 92  
 — — — в искусственных плодовых эссенциях 92  
 Синильная кислота 42, 154  
 — — значение токсикологическое 44  
 — — микрореакция 42  
 — — определение в воздухе способом пикратным 48  
 — — — — родановым 49  
 — — — — количественное 43  
 — — — — титрованием 44  
 — — — колориметрическое при профотравлениях 48  
 — — открытие 42  
 — — — в присутствии желтой и красной кровяной соли 43  
 — — — при профессиональных отравлениях 74  
 — — отравление, источники 44  
 — — реакция 42  
 Синтетические вещества основного характера 258  
 «Слепой опыт» 18



Соли азотистокислые 185  
 — алкалоидов, извлечение 198  
 — кремнефтористые 193  
 — фтористые 190  
 — хлорноватокислые 183  
 — щавелевой кислоты 194  
 — щелочные «ядовитых» кислот 183  
 Соляная кислота 21, 179  
 — — значение токсикологическое 180  
 — — определение количественное 180  
 — — реакции 179  
 Спирт амиловый 9  
 — винный 87  
 — древесный 81  
 — метиловый 81  
 — этиловый 87  
 Стрихнин 244  
 — азотнокислый 246  
 — значение токсикологическое 245  
 — определение количественное 245  
 — опыт физиологический с ним 245  
 — реакции 244  
 — сернокислый 246  
 Судебнохимическое исследование, составление акта 294  
 Сурьма 145  
 — значение токсикологическое 147  
 — определение количественное 146  
 — открытие в продуктах, красках, тканях, воде 148  
 — — при профотравлениях 148  
 — реакция 145  
 Сурьмянистый водород, открытие в воздухе 148  
 Таллейохин, реакция образования 257  
 Таннин 231  
 Теобромин 227  
 Тетраэтилсвинец (ТЭС) 122  
 — нахождение во внутренностях 123  
 — открытие его абсорбированного твердыми поверхностями 124  
 — — — в бензине 124  
 — — — частях трупа 123  
 Тирозин 57  
 Толуол 63  
 — определение 65  
 — приготовление стандартного раствора 64  
 Трибромфенол 57  
 Трикрезол 61  
 Тринитротолуол 215  
 — открытие в моче 215  
 — — в пыли воздуха 216  
 — реакции 216  
 Трихлорэтилен 71  
 — применение 73  
 Тротил 215  
 Углекислый натрий 25  
 Урсол 221

Фенацетин 216  
 — реакции частные 218  
 Фенетидин, реакции 220  
 Фенолфталин, приготовление 34  
 Фенолы многоатомные 213  
 — одноатомные 56  
 — — значение токсикологическое 59  
 — — образование 57  
 — — определение количественное 58  
 — — открытие 56  
 — — — при профотравлениях 60  
 — — отравление, источники 59  
 — — реакции 56  
 Фильтрат аммиачно-сернистого извлечения, обработка 128  
 Формальдегид 76  
 — значение токсикологическое 79  
 — определение в воздухе 80  
 — — количественное 78  
 — открытие в воздухе при профотравлениях 80  
 — — — пищевых продуктах 79  
 — отравление, источники 79  
 — реакции 76  
 Фосфор желтый 92  
 — — значение токсикологическое 95  
 — — определение количественное 94  
 — — отравление, источники 95  
 — — реакции 93  
 — — — общие с фосфористой кислотой 93  
 — сернистый 95  
 — треххлористый 98  
 — хлорокись 98  
 — элементарный 98  
 — — определение в воздухе и его галоидных соединений при совместном присутствии 98  
 Фосфористый водород 96  
 — — определение в воздухе 96  
 — — — — при совместном присутствии мышьяковистого водорода 96  
 Фосформолибденовая кислота 231  
 Фрезениуса-Бабо метод разрушения органических веществ 103  
 Фториды см. Фтористые соли  
 Фтористые соли 190  
 — — значение токсикологическое 191  
 — — определение колориметрическое 192  
 — — открытие 190  
 — — — в воздухе 192  
 — — — продуктах 191  
 Фтористый водород, определение колориметрическое 192  
 — — открытие следов в воздухе 192  
 Фторосиликаты 193



Хингидрон 60  
Хинин 257  
— реакции 257  
Хлор 285  
— определение его и хлористого  
водорода при совместном присут-  
ствии 290  
— — нефелометрическое 289  
— — объемное, метод 288  
— открытие в воздухе 287  
— элементарный, определение ко-  
личественное 288  
Хлоралгидрат 67  
— — значение токсикологическое 70  
— — определение количественное 69  
— — открытие 67  
— — отравление, источники 70  
— — продолжительность сохране-  
ния в трупе 71  
— — реакция 67  
Хлорамины 290  
— реакции 290  
Хлораты 183  
Хлорид этилена 71  
Хлористый водород 180  
— — определение количественное  
в воздухе 180  
— — — нефелометрическое 287  
— — открытие в воздухе 180  
— этилен 71  
— — значение токсикологическое 73  
Хлорная известь 286  
Хлорноватокислые соли 183  
— — значение токсикологическое  
184  
— — определение количественное  
184  
— — открытие в моче 185  
— — — — пыли помещений 185  
— — реакции 183  
Хлороформ 20, 67  
— значение токсикологическое 70  
— определение количественное 69  
— открытие 67  
— отравление, источники 70  
— продолжительность сохранения  
в трупе 71  
— реакция 67  
Хлор-цинк-иод, приготовление 223  
Хром 171  
— значение токсикологическое 172  
— определение количественное 172  
— открытие 171  
— — в пыли рабочих помещений 173

Циангидрин 46  
Цианистый водород 42  
— калий 44  
Циан-сплав 44  
Цинк 26, 165  
— значение токсикологическое 166  
— определение количественное 165  
— открытие 165  
— — в продуктах 167  
— — при профотравлениях 168  
Швейнфуртская зелень 138  
Шейнбейна реакция 34  
Шерера проба 33  
Шилова микробюретка 273  
Шифа реактив на альдегиды 77  
Щавелевая кислота, соли ее 194  
— — значение токсикологическое  
195  
— — открытие 194  
Щелочи 23  
— едкие 181  
— — открытие 174  
Щелочные соли «ядовитых» кислот  
183  
— — — — открытие 174  
Эвипан 226  
— реакции 226  
Экгонин 252  
— значение токсикологическое 253  
— испытание физиологическое 253  
Эритрохинин, реакция образования  
257  
Этанол 87  
Этиленгликоль 100  
— открытие во внутренних органах 102  
— реакция 101  
Этиловая жидкость 122  
Этиловый алкоголь 19  
— спирт 87  
— — значение токсикологическое  
90  
— — определение количественное 89  
— — реакции 87  
— эфир 20  
Этоксифенилмочевина 219  
Эфир этиловый 20  
Ядовитые газы 263  
Яды профессиональные 36



Редактор  
*Б. Н. Степаненко*  
Технический редактор  
*А. Ефимова*

А01021. Подп. и печ. 30/VI 1947 г.  
Ф. бум. 60×92/16. Зак. 1315.  
Печ. л. 19. Уч.-изд. л. 21,6. Знак.  
в. 1 п. л. 48 000. Тираж 10 000 экз.  
Цена 13 руб. Переплет 1 руб.

---

16-я тип. треста «Полиграфкнига»  
ОГИЗ, при Совете Министров  
РСФСР, Москва, Трехпрудный  
пер., 9







15. 40K  
14 pyg.



СУДЕБНАЯ ХИМИЯ

А. В. СЗ





